

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Grade de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

Edwin Dudley MARTIN, Sc. B.

Metallurgical Engineer

Graduate of the Massachusetts Institute of Technology



1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude du revêtement des métaux
par des métaux ou des alliages métalliques.

2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

soutenues le 17 novembre 1924 devant la Commission d'examen

Président	MM. GUNTZ
Examineurs	TRAVERS
	BOURION

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

4 et 6, Rue de la Croix-de-Bourgogne

1924



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547423_0041

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Grade de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

Edwin Dudley MARTIN, Sc. B.

Metallurgical Engineer

Graduate of the Massachusetts Institute of Technology



1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude du revêtement des métaux
par des métaux ou des alliages métalliques.

2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

soutenues le 15 novembre 1924 devant la Commission d'examen

Président	MM. GUNTZ
Examineurs	TRAVERS
	BOURION

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

4 et 6, Rue de la Croix-de-Bourgogne

1924

A MA FEMME

Témoignage d'affection et de reconnaissance



TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

INTRODUCTION, page v.

BUT DES ÉTUDES: Importance de la formation des alliages à la surface des objets en métal. — Application dans le cas du recouvrement du fer par l'aluminium. — L'insuffisance des procédés existant. — Un bon débouché pour l'aluminium. — Conclusion: Il y a tout intérêt, surtout pour la France, à rechercher un procédé efficace et vraiment industriel pour recouvrir le fer par l'aluminium.

PLAN DES RECHERCHES: 1° Etudier la diffusion des métaux en général. — 2° Etudier, en particulier, la diffusion de l'aluminium dans le fer. — 3° Faire quelques essais de calorisation. — 4° Imaginer d'autres méthodes pour recouvrir le fer avec l'aluminium. — 5° Choisir parmi ces méthodes celle qui semble le plus susceptible de succès, et pousser les recherches sur cette méthode, afin de bien en établir la valeur.

CHAPITRE I. — ÉTUDE PRÉALABLE, p. 7.

PREMIÈRE PARTIE: ÉTUDE GÉNÉRALE DE LA DIFFUSION DES MÉTAUX:

Historique.

Développement d'une théorie sur la diffusion des métaux: Les produits possibles de la pénétration d'un métal dans un autre. — Quand la diffusion d'un métal dans un autre aura lieu. — Quantités relatives des constituants formés. — La vitesse de diffusion. — La stabilité des couches d'alliages formées à la surface d'un métal.

DEUXIÈME PARTIE: ETUDE DU SYSTÈME DES ALLIAGES Fe-Al ET
DE LA DIFFUSION DE L'ALUMINIUM DANS LE FER:

*Historique des recherches sur le système des alliages
Fe-Al.*

Etude du diagramme de Guertler.

*Etude de la diffusion de l'aluminium dans le fer à
l'aide du diagramme d'équilibre.*

*Etude de la diffusion à des températures inférieures à
1.088°: Les produits de la diffusion. — La diffusion
sera-t-elle continue? — Les quantités relatives des
divers constituants résultant de la diffusion.*

*Etude de la diffusion à des températures supérieures
à 1.088°.*

La température favorable à la diffusion.

*La stabilité d'une couche d'alliages Fe-Al formée à la
surface du fer.*

TROISIÈME PARTIE: APPLICATIONS INDUSTRIELLES DU PHÉNO-
MÈNE DE LA DIFFUSION DES MÉTAUX.

CHAPITRE II. — DES PROCÉDÉS EN EXISTENCE POUR
RECOUVRIR LE FER PAR L'ALUMINIUM, p. 43.

PREMIÈRE PARTIE: ETUDE BRÈVE DE LA CALORISATION:

Historique.

La protection accordée au fer par la calorisation.

*La calorisation a été peu étudiée au point de vue théo-
rique.*

Nos recherches sur la calorisation:

Les matériaux employés.

Mode opératoire.

Les essais faits.

Les résultats: Le meilleur mélange. — Examen des produits. — Influence de l'atmosphère dans laquelle on opère la calorisation. — Rôle de l'alumine. — Rôle de l'aluminium. — Rôle du sel ammoniac.

Les constituants des alliages fer-aluminium développés par la calorisation.

Le constituant qui protège le fer contre l'oxydation à haute température.

leur industrielle de la calorisation.

DEUXIÈME PARTIE: AUTRES MÉTHODES POUR RECOUVRIR LE FER AVEC L'ALUMINIUM.

CHAPITRE III. — QUELQUES MÉTHODES NOUVELLES POUR RECOUVRIR LE FER AVEC LES ALLIAGES ALUMINIUM-FER, p. 71.

LES MÉTHODES IMAGINÉES:

Dépôt électrolytique dans un bain de sels fondus.

Diffusion de l'aluminium dans le fer dans un bain d'aluminium fondu.

Peindre l'objet à traiter avec un mélange d'aluminium et d'oxyde de fer.

Mettre le métal à traiter dans la vapeur d'aluminium.

Volatiliser un sel volatil d'aluminium et ensuite faire déposer l'aluminium sur le métal à recouvrir au moyen d'une réaction chimique.

CONCLUSION: Parmi ces cinq nouvelles méthodes, il nous a semblé que la dernière aurait la plus grande chance de succès.

CHAPITRE IV. — UN NOUVEAU PROCÉDÉ POUR RECOU-
VRIR LE FER PAR L'ALUMINIUM, p. 79.

PREMIÈRE PARTIE: DÉVELOPPEMENT DU PROCÉDÉ:

Un premier résultat.

Essais éliminatoires:

Mode opératoire.

Les résultats: Influence de l'aluminium. — Influence de l'alumine. — Influence de l'hydrogène. — Influence du chlorhydrate d'ammoniaque. — Influence du gaz chlorhydrique. — Influence du chlorure d'aluminium.

Conclusion.

Nature de cette couche protectrice.

Comment cette couche est-elle produite? Volatilisation de l'aluminium. — Réaction chimique entre le fer et le chlorure d'aluminium.

DEUXIÈME PARTIE: ETUDE DE LA RÉACTION CHIMIQUE ENTRE LE
FER ET LE CHLORURE D'ALUMINIUM:

Historique:

La réaction à basse température.

La réaction à haute température.

Indications d'ordre théorique:

Influence de la température sur cette réaction.

Influence de la pression.

Influence de l'hydrogène.

Nos expériences:

Mode opératoire.

Les résultats.

CONCLUSION: Le chlorure d'aluminium agit sur le fer à haute température en déposant de l'aluminium sur le fer et en formant du chlorure ferreux.

TROISIÈME PARTIE: ETUDE DU PROCÉDÉ ET DE SES EFFETS:

Expériences supplémentaires:

Influence de la température.
Influence de la durée du traitement.
Influence du milieu gazeux.

Propriétés du fer traité par ce procédé:

Résistance à l'oxydation à haute température.
Résistance à la corrosion à la température ordinaire.
Résistance contre l'attaque de gaz divers, à haute température.
Propriétés mécaniques.

QUATRIÈME PARTIE: VALEUR INDUSTRIELLE DU NOUVEAU PROCÉDÉ POUR RECOUVRIRE LE FER PAR L'ALUMINIUM:

La régénération des gaz.

Quelques dispositifs possibles pour l'application du procédé.

CONCLUSION: Le procédé est susceptible d'un emploi pratique dans l'industrie.

CHAPITRE V. — GÉNÉRALISATION DU NOUVEAU PROCÉDÉ, p. 125.

PREMIÈRE PARTIE: APPLICATION GÉNÉRALE DU PRINCIPE DE RECOUVREMENT DES MÉTAUX PAR VOIE DE RÉACTION CHIMIQUE SÈCHE:

Le choix du radical négatif.

Formation d'alliages.

Conclusion: Ce principe est capable d'ouvrir tout un nouveau champ d'action pour la métallurgie.

DEUXIÈME PARTIE: UN EXEMPLE DE GÉNÉRALISATION DU PROCÉDÉ: LE RECÔUVREMENT DU CUIVRE PAR L'ALUMINIUM:

Examen préalable.

Description des essais de recouvrement du cuivre par l'aluminium.

Les résultats.

Valeur industrielle des objets en cuivre traités par ce procédé.

Conclusion: En appliquant le principe général de recouvrement des métaux par voie de réaction chimique sèche, nous sommes arrivés à trouver un nouveau procédé pour recouvrir le cuivre avec le bronze d'aluminium.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES, p. 138.

INTRODUCTION

BUT DES ÉTUDES

A chaque instant, dans l'histoire de la civilisation, on peut se rendre compte de l'importance des alliages pour l'homme. Ce n'est pas du cuivre que nos ancêtres se sont servis, mais de bronze. Et de nos jours, époque de gigantesques constructions métalliques, ce n'est pas un métal qui joue le rôle prépondérant, mais un alliage : l'acier.

Chaque année on découvre de nouveaux alliages, dont les propriétés sont infiniment supérieures à celles des métaux dont ils sont formés. Malheureusement l'emploi de ces alliages est fréquemment limité par leur haut prix de revient. Ainsi des alliages qui ont comme base un métal peu coûteux ne peuvent cependant être employés couramment à cause du prix élevé de l'autre métal.

IMPORTANCE DE LA FORMATION DES ALLIAGES A LA SURFACE DES OBJETS EN MÉTAL

Dans bien des cas, un tel alliage est recherché pour les propriétés désirables de sa surface. Par exemple, l'acier « Stainless », contenant environ 12 % de chrome, est très résistant à l'action corrosive des acides des fruits. Au lieu de fabriquer un objet entièrement avec l'alliage dont les propriétés sont désirées *à la surface*, et dont le prix de revient est

très élevé, pourquoi ne pas former l'objet avec un métal peu coûteux et le recouvrir seulement ensuite de l'alliage voulu.

APPLICATION DANS LE CAS DU RECOUVREMENT DU FER
PAR L'ALUMINIUM

On a découvert que certains alliages de fer et d'aluminium possèdent une grande résistance contre l'oxydation à hautes températures (1), mais qu'ils n'ont aucune valeur au point de vue mécanique. Dans ces conditions, la formation d'un alliage aluminium-fer à la surface des objets est digne d'un intérêt tout particulier, non seulement à cause du prix de revient élevé de l'aluminium à côté de celui du fer, mais aussi parce qu'une telle disposition laisse aux pièces de fer leurs belles propriétés mécaniques tout en les rendant très résistantes contre l'oxydation à hautes températures. Il est de toute évidence que des objets en fer recouverts de tels alliages seront indiqués pour bien des emplois (2).

L'INSUFFISANCE DES PROCÉDÉS EXISTANT

Il existe déjà quatre procédés pour recouvrir le fer avec l'aluminium: la calorisation, le « Dip Process », la peinture ordinaire avec la poudre d'aluminium et la métallisation ou recouvrement par le procédé Schoop. Ces divers procédés seront expliqués plus loin (3). On verra les limitations et les faiblesses de chacun d'eux. Ici disons seulement que les résul-

(1) Voir le chapitre sur la calorisation, p. 43.

(2) Voir p. 45.

(3) Voir p. 68.

tats obtenus laissent beaucoup à désirer. Il est donc très important de rechercher de nouvelles méthodes pour former à la surface des objets en fer un alliage avec de l'aluminium.

UN BON DÉBOUCHÉ POUR L'ALUMINIUM

La France doit développer tout débouché possible pour l'aluminium, « le métal français ». M. Léon Guillet (4) inspiré par un mémoire de M. Arthur Farr, dans l'Iron Age (5), conclut :

« Quoi qu'il en soit, il est bien certain que le procédé dit de calorisation semble présenter un réel intérêt et il est à souhaiter que l'on en fasse en France une sérieuse étude théorique et industrielle; nous ne pouvons pas nous désintéresser d'un nouveau débouché de l'aluminium. »

CONCLUSION

Il y a donc tout intérêt, surtout pour la France, à rechercher un procédé efficace et vraiment industriel pour recouvrir le fer par l'aluminium. C'est ce résultat que nous avons adopté comme but de nos recherches. Ajoutons que ces recherches nous ont conduit à découvrir un moyen pratique de recouvrir les métaux par les métaux en général.

(4) Les méthodes de protection des métaux et la « calorisation », *Rev. de Mét.*, 1921, Mémoires, p. 283-289.

(5) Le 27 janvier 1921, p. 250-253.

PLAN DES RECHERCHES

Après avoir conduit une recherche systématique dans les bibliothèques pour mettre à jour, dans leur ensemble, les faits connus relatifs à la diffusion des métaux et aux divers procédés en existence pour le recouvrement du fer par l'aluminium, nous avons envisagé notre tâche comme suit :

1° Etudier la diffusion des métaux en général.

2° Etudier, en particulier, la diffusion de l'aluminium dans le fer.

3° Faire quelques essais de calorisation.

Puisque dans le procédé dit de « calorisation » (dans lequel le fer est mis en contact physique avec de l'aluminium), la diffusion de l'aluminium dans le fer est accomplie, et puisque les objets en fer traités par ce procédé possèdent une notable résistance contre l'oxydation à hautes températures, il convient de faire quelques essais de calorisation. Le but spécifique de ces essais serait :

a) De trouver exactement quel est le constituant de l'alliage qui protège le métal contre l'oxydation.

b) D'établir le rôle des divers constituants du mélange dans lequel on accomplit la calorisation.

c) D'étudier le mécanisme de la diffusion de l'aluminium dans le fer.

4° Imaginer d'autres méthodes pour recouvrir le fer avec l'aluminium.

5° Choisir parmi ces méthodes celle qui semble le plus

susceptible de succès, et pousser les recherches sur cette méthode afin de bien en établir la valeur.

C'est exactement le programme que nous avons suivi.

*
**

Avant de commencer l'exposé de ces recherches, je tiens tout particulièrement à remercier M. le doyen Petit, de la Faculté des Sciences, directeur de l'Ecole supérieure des Mines et de l'Ecole de Brasserie, qui n'a cessé de m'inspirer et de me guider au cours de ce travail. Qu'il veuille bien me permettre de lui exprimer ici toute ma gratitude et l'assurance de mon respectueux dévouement.

Je prie aussi M. le professeur Guntz, directeur de l'Institut chimique, d'accepter mes plus vifs remerciements pour l'intérêt qu'il m'a témoigné et pour ses nombreux conseils, qui m'ont grandement aidé dans ce travail.

Enfin, je prie spécialement M. le professeur Seigle, de l'Ecole supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines, d'accepter mes très sincères remerciements pour ses bons conseils et pour sa patience.

Nancy, 25 septembre 1924.

E. D. MARTIN.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE PRÉALABLE

Nous avons divisé cette étude en trois parties :

- 1° Etude générale de la diffusion des métaux ;
- 2° Etude de la diffusion de l'aluminium dans le fer ; et,
- 3° Applications industrielles du phénomène de la diffusion des métaux.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE GÉNÉRALE

DE LA DIFFUSION DES MÉTAUX

Chaque fois que l'on cherche à faire pénétrer de l'aluminium dans la partie superficielle d'un objet en fer, soit pour former un alliage protecteur, soit pour faire adhérer une couche d'aluminium, on s'appuie sur le phénomène de la diffusion des métaux dans les métaux. Même si l'on réussit à faire adhérer sur la surface de la pièce en fer l'alliage d'aluminium fait d'avance par un moyen quelconque, on se trouvera en face de ce phénomène quand la pièce sera exposée à haute température.

Sous ce terme de *diffusion des métaux*, nous comprendrons la pénétration dans un métal à l'état solide, d'un autre *métal* ou *composé métallique* qui peut être à l'état solide, liquide ou

gazeux. Ce terme ne doit pas être confondu avec celui de « cémentation métallique » assez répandu dans la littérature, qui, suivant M. H. Weiss (6), désigne : « l'opération qui consiste à faire pénétrer dans un métal à l'état solide, un autre élément, pouvant être lui-même à l'état solide, liquide ou gazeux ».

HISTORIQUE

La diffusion du carbone dans le fer était connue depuis longtemps sous le nom de « cémentation » (7), mais la diffusion des métaux, à proprement parler, ne fut abordée (8) qu'en 1878, quand Spring (9) étudia la mobilité de l'or dans le plomb. Il réussit aussi à former d'autres alliages d'aspect homogène en soumettant à une grande pression (7.500 atmosphères, par exemple) des poudres fines de métaux à l'état solide. Douze ans plus tard, Roberts-Austen (10) poussa plus loin ces recherches en mesurant la vitesse de diffusion

(6) Introduction à l'étude de la cémentation métallique : *Ann. Chimie*, 1923, 20, p. 131-195 ; *Rev. de Mét.*, 1924, Mémoires p. 18-41.

(7) Les ouvrages sur la cémentation sont trop nombreux et trop connus pour être énumérés ici. Nous citerons plus loin quelques références au fur et à mesure qu'elles entreront dans la discussion.

(8) Toutefois il semble que l'idée de diffuser un métal dans un autre à l'état solide fut conçue beaucoup plus tôt. M. Sang, dans un mémoire sur le zingage du fer (*Rev. de Mét.*, 1912, Mémoires, p. 25), dit : « Miles Berry, dans son brevet anglais de 1838, décrit sa méthode pour zinguer le cuivre (le procédé étant inapplicable au fer paraît-il) en le recouvrant d'un mélange de charbon de bois et de zinc métallique finement divisé et en chauffant à une température de 700° environ ».

(9) *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1884, 28, p. 23 ; *Ber. Deut. Chem. Gesell.*, 1882, 15, p. 595.

(10) *Philosophical Transactions* (Londres), 1896, 187A, p. 383.

de l'or dans le plomb à la température de 185° C. Après ces deux premières tentatives, ont suivi, à des périodes éloignées, quelques études isolées sur divers métaux: par Arnold et Macwilliams (11), Cowper Cowles (12), Masing (13), Bruni et Meneghini (14), Guillet et Bernard (15) qui, comme Masing, ont examiné sur plusieurs « couples » ou combinaisons de métaux, la diffusion possible quand les deux métaux sont mis en contact physique à l'état solide et portés à haute température; enfin N. P. Tchjersky (16), en 1917, accomplit la diffusion du bore dans le fer.

Mais ce n'est que tout récemment (17) que le sujet de la diffusion des métaux dans des métaux a reçu l'attention qui lui est due. Edward Keller (18) a repris la question de la mobilité de l'or à l'état solide; Andrew et Higgins (19) ont étudié l'effet de la grosseur des grains sur la diffusion et

(11) *Philosophical Transactions* (Londres), 1899, 193A, p. 16

(12) *Electr. and Met.*, (Londres), 1904, 3, p. 828.

(13) *Zeit. Anorg. Chemie*, 1909, 62, p. 265-310. Masing étudia la diffusion obtenue en mettant en contact physique à l'état solide les « couples » suivants: Cu-Ag, Zn-Cd, Mg-Pb, Mg-Zn, Mg-Bi, Mg-Sn, Mg-Al, Bi-Tl, Pb-Tl, Cu-Sn et Cu-Zn.

(14) Formation d'une solution solide métallique (cuivre-nickel) par diffusion à l'état solide. *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1911, 30, p. 1065.

(15) Réserves en cémentation et la diffusion dans les solides. *Rev. de Mét.*, 1914, Mémoires, p. 752. Ces deux auteurs étudièrent les « couples »: Fe-Al, Fe-Cu, Cu-Ni, Cu-bronze, Cu-Zn, Cu-Sn et Cu-laiton.

(16) Cémentation du fer par le bore. *Rev. de la Soc. Russe de Mét.*, 1915, 1, p. 645-647; Extrait dans la *Rev. de Mét.*, 1917, Extraits, p. 26.

(17) Diffusion. Trend in the Science of Metals, M. Zay Jeffries. *Iron Age*, 1924, 113, p. 571-572.

(18) *Trans. Am. Inst. of Min. Engrs.*, 1919 (février).

(19) *Journ. Inst. of Metals*, 1922 (septembre). Extrait dans la *Rev. de Mét.*, 1923, Extraits, p. 251.

M. K. Ziegler (20) a examiné la diffusion, à hautes températures, de différentes impuretés dans l'acier à l'état solide; Sirovich et Cartoceti (21) ont étudié la diffusion de quelques métaux dans le fer, et enfin G. Traub (22) a constaté la diffusion dans le zinc de métaux déposés électrolytiquement à sa surface. Mais c'est à M. H. Weiss (6) que l'on doit la première étude sérieuse et compréhensive du phénomène de la diffusion et les lois qui en règlent l'action.

DÉVELOPPEMENT D'UNE THÉORIE SUR LA DIFFUSION DES MÉTAUX

Comme nous venons de le voir, plusieurs expérimentateurs ont fait des essais de diffusion en mettant deux métaux à l'état solide en contact physique. Mais ils se sont presque tous contentés de relater les résultats obtenus sans en tirer de conclusions générales. Il n'y a guère que MM. Guillet et Bernard et M. H. Weiss qui aient examiné la question du côté théorique. MM. Guillet et Bernard (15) ont fait la remarque suivante: « la diffusion d'un métal dans un autre peut avoir lieu quand le produit immédiat de cette diffusion sera une solution solide d'un des métaux dans l'autre ». (Nous montrerons plus tard que cette condition n'est pas suffisante pour être un vrai critérium.) Ils ont examiné ensuite les divers types de diagrammes d'équilibre qui permettraient une diffu-

(20) *Communications sur les travaux techniques et scientifiques effectués dans la République Russe*, 1921, opuscule 5, p. 49-51. Extrait dans la *Rev. de Mét.*, 1922, Extraits, p. 385.

(21) *I finomeni di diffusione nei metalli diverso dal ferro*, *Gazzetta Chimica Italiana*, 1922, 19, p. 20.

(22) *Metal Industry* (Londres), 1923 (janvier), p. 20-21.

sion d'après leur critérium. M. Weiss (6), dans un beau travail, a établi surtout des équations empiriques exprimant les lois qui règlent la vitesse de diffusion suivant les changements de température. Mais il reste à étudier les possibilités d'une diffusion, les produits d'une telle diffusion et le mécanisme par lequel la diffusion s'accomplira dans le cas des métaux formant entre eux des systèmes complexes d'alliages.

Nous nous bornerons à montrer que l'on peut répondre à ces différentes questions par une simple étude du diagramme d'équilibre des alliages formés entre les deux métaux.

Grâce à la théorie moderne des alliages, on a pu développer les diagrammes d'équilibre montrant les divers constituants qui sont présents, à la pression ordinaire, dans un alliage solide sous différentes conditions de température et de composition. Ces diagrammes sont souvent en réalité des tableaux qui exposent les données recueillies au cours de nombreuses recherches sur les conditions d'équilibre dans des alliages formés par deux métaux. De tels diagrammes peuvent aider beaucoup dans l'étude de la diffusion d'un métal à l'état solide dans un autre également à l'état solide. Et puisque ces diagrammes montrent aussi les métaux à l'état liquide ou les solutions liquides qui sont en équilibre avec l'alliage solide, ils peuvent nous renseigner également dans le cas de la diffusion d'un métal à l'état liquide dans un autre à l'état solide. Notamment, si le diagramme a été établi, on peut savoir pour un cas donné les divers constituants qui seront en équilibre à une certaine température dans les alliages de toutes proportions possibles des deux métaux.

*Les produits possibles de la pénétration d'un métal
dans un autre*

Quand on met deux métaux à l'état solide en parfait contact physique à la pression ordinaire et à une température donnée, il nous semble évident que tous les constituants que l'on trouvera en traçant une ligne horizontale à travers le diagramme d'équilibre à la température donnée, doivent être les produits possibles d'une diffusion entre les deux métaux. En outre, il faut que tous les constituants ainsi trouvés soient présents dans la couche résultant de la diffusion. Cette conclusion dérive nécessairement de la théorie moderne des alliages parce qu'un alliage d'une composition donnée ne peut pas être en équilibre avec un autre alliage de composition différente sans qu'il y ait formation des constituants des alliages de composition intermédiaire. Mais remarquons de suite que *la quantité* de chaque constituant qui sera présent dans la couche résultant d'une diffusion peut être extrêmement variable.

*Quand la diffusion d'un métal dans un autre
aura-t-elle lieu?*

Il est évident que si, dans un alliage, un constituant *a* est soluble dans un autre constituant *b* voisin, il peut y avoir diffusion de *a* dans *b*.

Examinons les conditions de solubilité entre deux métaux à l'état solide lorsqu'on les met en parfait contact physique à une température et une pression données. Il pourra se produire, ou non, une combinaison chimique entre les deux métaux. Quand il ne peut pas y avoir de combinaison chimique, un des métaux peut être soit complètement soluble, soit in-

complètement soluble, soit, encore, totalement insoluble dans l'autre. Quand il peut y avoir combinaison chimique entre les deux métaux, le composé peut donner avec l'un ou l'autre des métaux : soit aucune solution solide, soit une solution solide de composition limitée, soit encore une solution solide avec n'importe quelles proportions du métal.

Etudions maintenant le phénomène de la diffusion dans ces diverses conditions de solubilité. Mettons le métal A en parfait contact physique avec le métal B sous une pression donnée et à une température définie. Considérons en premier lieu le cas où il ne peut pas y avoir formation d'un composé chimique entre les deux métaux. Si les deux métaux sont mutuellement insolubles, il ne peut pas y avoir de diffusion. Mais si A est à un degré quelconque soluble dans B, ou vice versa, il peut y avoir diffusion. Envisageons maintenant le cas où il peut se produire une combinaison chimique entre les deux métaux. Si le composé qui peut se former n'est soluble dans aucun des métaux, et si aucun des métaux n'est soluble dans ce composé, il y aura formation du composé au contact, mais ce composé sera un mur qui empêchera toute diffusion subséquente. Pour permettre à la diffusion de continuer, il faut donc que ce composé soit soluble dans l'un des métaux ou bien qu'un des métaux soit soluble dans le composé. Ainsi on constatera sous le microscope un agrandissement, continu avec le temps, de la couche du composé formé entre les deux métaux.

Mais les conditions de solubilité ne sont pas seules à régler la diffusion possible entre deux métaux. Il faut tenir compte aussi des équilibres d'ordre chimique entre les composés métalliques et les métaux ou solutions solides en contact avec eux. Ainsi il peut bien arriver qu'entre les deux métaux, deux

composés soient en équilibre et que l'un des composés soit soluble dans l'autre. L'ordre des constituants possibles résultant d'une pénétration mutuelle des deux métaux serait alors :

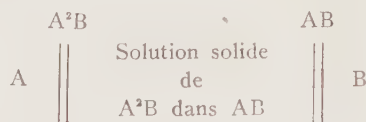


Figure 1

Dans ce cas la diffusion peut avoir lieu par le mécanisme suivant : A^2B se diffuse dans AB jusqu'au point où AB est en contact avec A . Mais AB et A ne peuvent rester en équilibre l'un avec l'autre : il y aura formation de A^2B . Ce dernier composé se diffusera de nouveau dans AB et l'opération continuera. En arrivant en contact avec B , le composé A^2B sera hors d'équilibre. Il y aura formation du composé AB aux dépens de A^2B et du métal B . Ainsi la couche de composés entre les deux métaux s'agrandira, bien que les métaux ne soient pas solubles dans les composés, et que les composés ne soient pas solubles dans les métaux.

Il peut arriver aussi que le diagramme d'équilibre montre une solution solide, d'un des métaux dans l'autre, comme



Figure 2

constituant possible entre un composé chimique et un des métaux (Voir la fig. 2). Dans ce cas, il ne faut pas que le composé soit miscible avec la solution solide pour pouvoir avoir une diffusion continue. Une diffusion peut avoir lieu

au moyen du mécanisme suivant : supposons qu'il y ait entre le composé AB et le métal B, possibilité de formation d'une solution solide, $A - B$. La combinaison AB donne, par sa décomposition, les deux métaux A et B ($AB \rightleftharpoons A + B$) et ces deux métaux seront présents à l'état de solution solide de l'un dans l'autre. Ensuite la petite quantité de A ainsi libérée se diffusera dans B. La concentration de A tombera donc, et la combinaison AB se décomposera de nouveau afin de maintenir son équilibre chimique avec B et A. Ainsi, dans ce cas, la diffusion peut se produire, bien que le composé et la solution solide ne soient pas miscibles.

Pour savoir si la pénétration d'un métal dans un autre peut avoir lieu, il suffit de connaître les relations physico-chimiques entre tous les constituants possibles d'une telle pénétration. Or les diagrammes d'équilibre nous renseignent sur tous ces points. *Donc on peut savoir, a priori, par une simple étude des diagrammes d'équilibre, si la diffusion est possible entre deux métaux donnés, à la pression ordinaire et à une température choisie.*

Quantités relatives des constituants formés

On sait que lorsqu'on fait refroidir un mélange liquide ou une solution liquide de deux métaux, l'alliage solide résultant est d'une composition fixe, donc les constituants présents à une température donnée sont tout à fait déterminés. Mais quand on accomplit la diffusion d'un métal dans un autre, à une température donnée, la composition n'est plus fixée que par les relations physico-chimiques entre les divers constituants possibles dans la couche de pénétration mutuelle des deux métaux et par les vitesses relatives de diffusion des

divers constituants. *Ainsi certains constituants ne seraient représentés que par des lames infiniment minces, tandis que d'autres seraient présents en couches épaisses.*

La vitesse de diffusion d'un constituant dans un autre peut bien varier suivant les divers constituants (15). Aussi quelques constituants d'une série possible peuvent manquer à cause de leur vitesse de diffusion élevée qui les fait disparaître dans d'autres constituants au fur et à mesure de leur formation. Ce fait peut se produire, par exemple, quand il y a possibilité d'obtenir une série de solutions solides.

Mais cette influence des vitesses relatives de diffusion des constituants possibles a moins d'importance que les relations obligatoires d'ordre physique et chimique. Prenons quelques exemples :

Supposons d'abord que le diagramme d'équilibre montre une solution solide, d'un des métaux dans l'autre, comme constituant possible entre un composé chimique et un des métaux. C'est le cas de la figure 2, page 14. Il est évident que le mécanisme déjà expliqué, page 14, fera développer la solution solide aux dépens du composé. Dans la couche de pénétration mutuelle entre les deux métaux, on ne trouvera qu'une lame infiniment mince du composé. *Donc, dans ce cas, il y aura surtout formation d'une solution solide.* Les quantités relatives formées du composé AB et de la solution A — B ne sont pas du tout déterminées par des vitesses de diffusion. Dans ce cas ce sont les relations d'ordre physique et chimique qui détermineront les quantités relatives des produits possibles.

Maintenant supposons qu'en outre des produits possibles du cas précédent, il puisse y avoir une solution solide B — A entre le métal A et le composé AB. Les produits possibles

seront ceux de la figure 3. Dans ce cas, il est facile de comprendre que ce sont les deux solutions solides qui seront

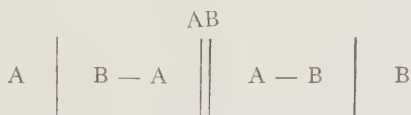


Figure 3

développées. Mais ici les quantités relatives des deux solutions solides seront déterminées par les vitesses relatives de diffusion de A dans B et de B dans A.

Prenons maintenant le cas de la figure 1, page 13, où se trouvent deux composés chimiques entre les deux métaux; l'un des composés étant soluble dans l'autre. D'après l'explication déjà donnée du mécanisme de la pénétration des métaux, page 13, il est de toute évidence que *seulement la solution solide des deux composés sera développée* entre les deux métaux. Les deux composés A^2B et AB n'existeront seuls que dans des lames excessivement minces. Dans ce cas, la vitesse de diffusion de A^2B dans AB n'aura aucune influence sur les *quantités relatives* des constituants formés.

Enfin certains résultats expérimentaux obtenus démontrent aussi que *parfois des composés chimiques sont développés à l'exclusion des solutions solides des métaux simples* (23). Nous

(23) En effet, M. Weiss (6), en mettant en contact deux métaux qui, d'après leur diagramme d'équilibre entrent en combinaison chimique, et en les chauffant ensuite dans un vide très poussé, a constaté la formation du composé chimique seul à la ligne de contact entre les deux métaux. Lorsqu'il existe plus d'un composé chimique dans le système des alliages formés entre deux métaux, M. Weiss constata parfois la formation d'un de ces composés à l'exclusion des autres, et d'autres fois une couche entre les deux métaux dans laquelle apparaissaient tous les composés rangés par ordre de leur

aurons l'occasion d'étudier ce cas en détail à propos de la diffusion de l'aluminium dans le fer, page 32.

La vitesse de diffusion

Pour obtenir un résultat *pratique*, il ne suffit pas que la diffusion puisse avoir lieu; il faut aussi que la vitesse de diffusion soit assez grande pour permettre d'obtenir une diffusion suffisante dans un espace de temps raisonnable. Le contact, la pression, la grosseur des grains, les conditions d'équilibre entre les deux métaux, et surtout la température, exercent une influence très importante sur cette vitesse.

Influence de la température. — Le changement de la vitesse de diffusion avec la température est d'une importance capitale dans l'industrie. L'exemple le plus frappant est fourni par le système des alliages du fer avec le carbone, les aciers. Quand on « trempe » un acier on abaisse la température avec une vitesse si grande que l'alliage n'a pas le temps de passer de son état d'équilibre établi à une température élevée, à son état d'équilibre pour une température basse. Les atomes et les molécules sont « gelés » en place: l'alliage est hors d'équilibre. La mobilité des atomes et molécules est tellement réduite que l'on se sert des aciers trempés comme matières des plus stables. En effet, à la température ordinaire, certains alliages hors d'équilibre sont si lents à trouver leur véritable état d'équilibre par la diffusion, que la vie humaine n'est pas même assez longue pour constater aucun changement appa-

composition. Nous reviendrons plus loin sur cette question de la formation sélective d'un composé choisi parmi plusieurs composés possibles.

rent (6). Mais quand on élève la température, la vitesse de diffusion augmente très rapidement. Suivant M. Weiss (6) elle varie probablement en fonction exponentielle de la température absolue.

Influence de la pression. — La pression semble augmenter la vitesse de diffusion. Ainsi Spring (9) en comprimant à 7.500 atmosphères un mélange de limailles de bismuth, de cadmium et d'étain dans les proportions de l'alliage de Wood, a pu obtenir un alliage d'aspect homogène qui possédait les propriétés physiques de l'alliage de Wood. Mais Rosenhain et Tucker (24) sont d'avis que les divers métaux ne formaient pas un véritable alliage, quoique la masse cohérente obtenue paraisse à première vue être homogène. D'après eux, pour obtenir l'alliage, il faut élever la température, ce qui permet aux métaux de se diffuser. En tous cas la pression peut changer les conditions d'équilibre des alliages (25), donc a certainement un effet sur la diffusion.

Influence du contact. — La question de contact a tenu en échec les premiers expérimentateurs sur la diffusion des métaux. Le contact exerce en effet une influence directe sur la vitesse de la diffusion. Ainsi M. Weiss (6) en opérant dans un vide très poussé (un millièrne de millimètre de mercure) a obtenu des vitesses de diffusion beaucoup plus grandes que dans le vide fait à 25 millimètres de mercure. D'autre part, en enfonçant un coin d'aluminium dans du cuivre, à coups de marteau, et en chauffant ensuite ce « couple » dans le vide

(24) *Philosophical Transactions*, 1909, 209 A, p. 89.

(25) Roberts-Austen, *Proc. Inst. Mech. Engrs.*, 1893, p. 102. Tammann, *Zeit. anorg. Chem.*, 1903, 37, p. 448.

très poussé, il n'est pas arrivé à obtenir de diffusion entre ces deux métaux. Mais en interposant entre les deux métaux un peu de poudre de décapant qui sert à la soudure autogène de l'aluminium, il constata bientôt une diffusion importante. La mince couche d'alumine qui se serait formée à la surface de l'aluminium pendant la préparation de l'échantillon et qui aurait empêché le contact, aurait été détruite par la poudre de décapant.

La grosseur des grains. — MM. Andrew et Higgins (26) ont constaté que, lorsqu'on place en bon contact physique du laiton (à 60 % de zinc) et du cuivre pur, à 800°, non seulement la diffusion des métaux a lieu, mais, en même temps, la grosseur des cristaux augmente; à 500° la diffusion seule s'opère et les grains montrent même une tendance à devenir plus petits. Ils expliquent ces faits par la théorie suivante:

« Si l'on admet que le processus de la diffusion absorbe plus d'énergie que la croissance des cristaux, celle-ci se trouvera gênée aussi longtemps que le système n'aura pas atteint son état d'équilibre, tout au moins aux basses températures. A des températures plus élevées, la quantité de chaleur fournie est suffisante pour permettre aux deux processus de se produire simultanément. »

Les conditions d'équilibre entre les deux métaux. — Dans le cas des solutions solides, la vitesse de diffusion d'un des métaux dans l'autre dépendra de l'importance de sa solubilité dans l'autre métal. Pour établir ce principe, envisageons la diffusion comme résultant de deux forces: la tendance des atomes ou molécules d'un métal ou composé à se diffuser, et

(26) *Journ. Inst. Metals*, 1922 (septembre).

l'opposition du milieu cristallin du métal ou composé dans lequel la diffusion doit s'accomplir. Si nous supposons que la résistance offerte par un métal à la diffusion des atomes d'un autre métal soit indépendante de la concentration de ce dernier métal, et si nous supposons encore que la pression des atomes ou tendance à se diffuser d'une partie d'un métal dans une autre soit fonction de la différence de concentration des atomes dans les deux parties, on peut conclure que la vitesse de diffusion sera fonction de la différence de leur concentration par unité de distance.

Maintenant mettons en contact physique parfait deux métaux qui ne forment entre eux aucune combinaison chimique. Si l'un des métaux est totalement soluble dans l'autre, la concentration du premier dans le deuxième montera rapidement dans la région immédiate du contact, à une valeur non limitée. Dans ce cas la différence de concentration par unité de distance sera grande, donc la vitesse de diffusion sera grande aussi. Mais si le métal à diffuser n'est que partiellement soluble dans l'autre, la concentration maximum des atomes de ce métal à diffuser au champ de contact entre les deux métaux, sera limitée. Donc la différence de concentration par unité de distance sera forcément moins grande que dans le premier cas, par conséquent la vitesse de diffusion sera diminuée aussi. C'est-à-dire que, *dans le cas des solutions solides, la vitesse de diffusion d'un métal dans un autre sera d'autant plus grande que la solubilité du métal à diffuser sera grande dans l'autre métal.* Il est évident que le même raisonnement peut être appliqué lorsque la solution solide est formée entre deux composés chimiques.

En effet, M. Weiss (6) après avoir chauffé plusieurs « couples » (ou paires de métaux mis en contact physique) dans le

vide, a bien constaté que, dans le cas des « couples de métaux très peu miscibles entre eux à l'état solide..., la pénétration ne se produit que dans la faible mesure où les métaux sont miscibles » et que, dans le cas des « couples de métaux formant des solutions solides en toutes proportions, la pénétration mutuelle est importante; l'ancienne ligne de contact des deux métaux disparaît complètement ».

Les conditions d'équilibre entre deux métaux ont une grande influence encore lorsque le diagramme d'équilibre montre un point eutectique à une température inférieure à celles de la fusion des deux constituants. Suivant M. Weiss (6), à une température inférieure à celle de la fusion de l'alliage eutectique, on ne constate aucune diffusion, tandis qu'au-dessus il y a formation et fusion d'une couche de l'alliage eutectique « dont le développement est très rapide ». L'explication logique de ce phénomène est donnée par M. Weiss (6), « cela tient au fait suivant: à cette température, les deux métaux (cas de Cu-Ag) sont encore solides, la concentration de la phase liquide qui serait en équilibre avec chacun d'eux séparément, n'est pas la même. La phase liquide attaquera donc les métaux jusqu'à ce que l'un d'eux ait été complètement dissout, ensuite elle prendra la concentration pour laquelle est en équilibre avec l'autre.

*La stabilité des couches d'alliages formées
à la surface d'un métal*

Après avoir diffusé une certaine quantité d'un métal A dans la partie superficielle d'un autre métal B, la couche d'alliage obtenue sera-t-elle stable ou disparaîtra-t-elle en se diffusant vers l'intérieur du métal B? Nous avons étudié pré-

cédemment le phénomène de la diffusion quand deux métaux sont mis en parfait contact physique. Mais ici nous n'avons que l'un des métaux, B, en contact avec l'alliage, produit de la diffusion entre les deux métaux primitifs A et B. Par application des principes déjà établis, nous pouvons dire que l'alliage constituant la couche superficielle peut se diffuser dans le métal B si le constituant en équilibre avec B est une solution solide dans ce métal. D'autre part, si le constituant en équilibre avec B est une solution solide du métal B dans le métal A ou dans un composé métallique, le métal B se diffusera dans l'alliage jusqu'à la limite de solubilité, et après il n'y aura plus de diffusion. Il est à noter que le constituant en équilibre avec le métal B peut être un composé non miscible avec ce dernier métal. Une telle relation existe dans le cas de la série de constituants montrée dans la figure 1, page 14. Dans ce cas, bien que la couche d'alliages ait pu être formée, la diffusion est impossible entre la couche et le métal B quand le métal A est absent.

Puisqu'en étudiant le diagramme d'équilibre de deux métaux on peut prédire leurs conditions de solubilité à une température donnée, *on peut donc prévoir, au moins qualitativement, la stabilité d'une couche d'alliage obtenue par la diffusion d'un métal dans un autre.*

Lorsque la diffusion peut se produire, sa vitesse variera surtout avec la température, mais elle sera beaucoup moins grande que dans le cas où les deux métaux sont en présence. En effet, ici la diffusion s'accomplit seulement du côté d'un des métaux primitivement en présence. En outre, la pression, ou tendance de la couche à se diffuser dans le métal B, sera beaucoup moindre à cause de l'absence du métal A.

EN RÉSUMÉ : le phénomène fondamental sur lequel s'appuie toute méthode qui a pour but de faire pénétrer un métal dans la surface d'un autre métal est celui de la diffusion des métaux. L'étude de la diffusion des métaux n'a été abordée que tout récemment, bien que le phénomène fût connu depuis longtemps. Nous avons démontré que, par l'application de quelques principes simples à l'étude du diagramme d'équilibre du système des alliages formés par deux métaux, on peut prévoir si oui ou non une diffusion pourra avoir lieu à la pression ordinaire entre les deux métaux donnés. De plus, de la même manière, on peut connaître la température la plus favorable à cette diffusion.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DU SYSTÈME DES ALLIAGES FE-AL et de la diffusion de l'aluminium dans le fer

HISTORIQUE DES RECHERCHES SUR LE SYSTÈME DES ALLIAGES FE-AL

Calvert et Johnston (27) en 1855 furent les premiers à signaler la formation d'un alliage entre l'aluminium et le fer. En chauffant au rouge blanc un mélange contenant du fer en limaille fine, du chlorure d'aluminium et de la chaux, puis en traitant le produit par le charbon, ils obtinrent une masse métallique dont les proportions d'aluminium et de fer étaient très proches de celles du composé Al^2Fe^3 . Un peu plus tard, Wœhler et Michel (28) chauffaient ensemble du chlorure ferreux et de l'aluminium métallique en présence du chlorure de sodium. Ils arrivaient ainsi à une masse d'alliage qu'ils traitaient par l'acide chlorhydrique. Les cristaux isolés par l'acide semblaient être le composé FeAl^2 . En 1890 Minet (29) voyait se détruire ses cuves en fonte qui contenaient de l'aluminium fondu. Hogg (30) décrivit, en 1893, un composé AlFe qu'il pensait avoir découvert. Mais c'est Roberts-Austen (31) qui, cinq ans plus tard, entreprit la première étude systématique

(27) *An. Ch. Ph.*, 1855, 3^e série, 45, p. 462.

(28) *An. Chem. Pharm. Lieb.*, 1860, 115, p. 102.

(29) *C. R.*, 1891, 112, p. 251.

(30) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1893, 12, p. 239.

(31) *Proceedings of the Royal Society*, 1895, p. 238. Voir aussi : *Engineering* (Londres), 1895, 59, p. 744.

de ces alliages. Il détermina la courbe de fusibilité du diagramme d'équilibre.

En 1901 Brunck (32) reprenait l'étude de ce même système d'alliages. En 1902 M. Léon Guillet (33) en fabriquant ses alliages par voie de l'aluminothermie, réduisit l'oxyde de fer Fe^2O^3 par l'aluminium en présence d'un excès de ce métal. Ainsi il obtint de gros cristaux de FeAl^3 , longs de 8 centimètres.

Gwyer (34), dans les laboratoires du professeur Tammann, en 1908, établit un diagramme thermique qui renfermait les informations recueillies par ses prédécesseurs et par lui-même. Son diagramme admettait notamment un liquidus montant du point de fusion de l'aluminium au point de fusion du fer tout en formant un palier à environ 41 % de fer. Ce palier correspondait au composé FeAl^3 , dont Gwyer confirma l'existence. Du côté de l'aluminium, le diagramme montrait un eutectique correspondant presque à l'aluminium pur. Du côté du fer on y voyait une solution solide de l'aluminium dans le fer pouvant contenir même jusqu'à 30 % d'aluminium. Dans cette solution solide, le diagramme montrait un changement magnétique à environ 800° . Malgré tout, ce diagramme était encore très incomplet. Toute une zone manquait au milieu, et les transformations à l'état solide n'apparaissaient presque pas.

Enfin, en 1918, Kurnakow, Urasow et Grigorjew (35) étudièrent ces alliages d'une façon approfondie et Guertler (36)

(32) *Ber. Chem. Ges.*, 1901, 34, p. 2733.

(33) *Génie Civil*, 1902, 41, p. 579 et *C. R.*, 1902, 134, p. 296.

(34) *Zeit. anorg. Chem.*, 1908, 57, p. 126.

(35) *Legierungen des Eisens mit Aluminium. Zeit. anorg. Chem.*, 1922, 125, p. 207-227.

(36) *Traité de Métallographie*, 1921. Ce diagramme a été repro-

construisit un nouveau diagramme d'équilibre que nous reproduisons dans la figure 4. Ce dernier diagramme est beaucoup plus complet que celui de Gwyer et il éclaircit quelques contradictions apparentes des premiers expérimentateurs. Il peut nous donner de précieux renseignements.

ETUDE DU DIAGRAMME DE GUERTLER

En suivant le tracé du liquidus de ce diagramme (voir la fig. 4, p. 28), on voit d'abord, du côté de l'aluminium, un premier eutectique qui coïncide presque avec l'aluminium pur. Ensuite le liquidus monte brusquement jusqu'à 1.140° , point maximum correspondant au composé FeAl^3 . Après, il tombe lentement en passant un point de transition, qui engendre la combinaison FeAl^2 . On arrive enfin à un eutectique, contenant environ 57 % de fer, qui se forme à 1.088° . Encore une fois le liquidus monte très rapidement puis ralentit avant d'arriver au point de fusion du fer, à 1.528° .

Le solidus montre que le composé FeAl^3 n'est pas miscible avec l'aluminium, mais qu'il forme vers la droite une solution solide avec la combinaison FeAl^2 . Ce composé FeAl^2 ne semble pas former de solution solide : ni à gauche, ni à droite. En effet, à droite il se trouve dans un eutectique à côté d'une solution solide de l'aluminium dans le fer mais non miscible avec elle.

Pour comprendre les diverses solutions solides de l'aluminium dans le fer, il faut noter d'abord que l'auteur a admis

duit par M. Léon Guillet dans la *Rev. de Mét.*, 1921, Mémoires, p. 681, et aussi dans son œuvre « *Les méthodes d'études des alliages métalliques* », Paris (Dunod), 1923.

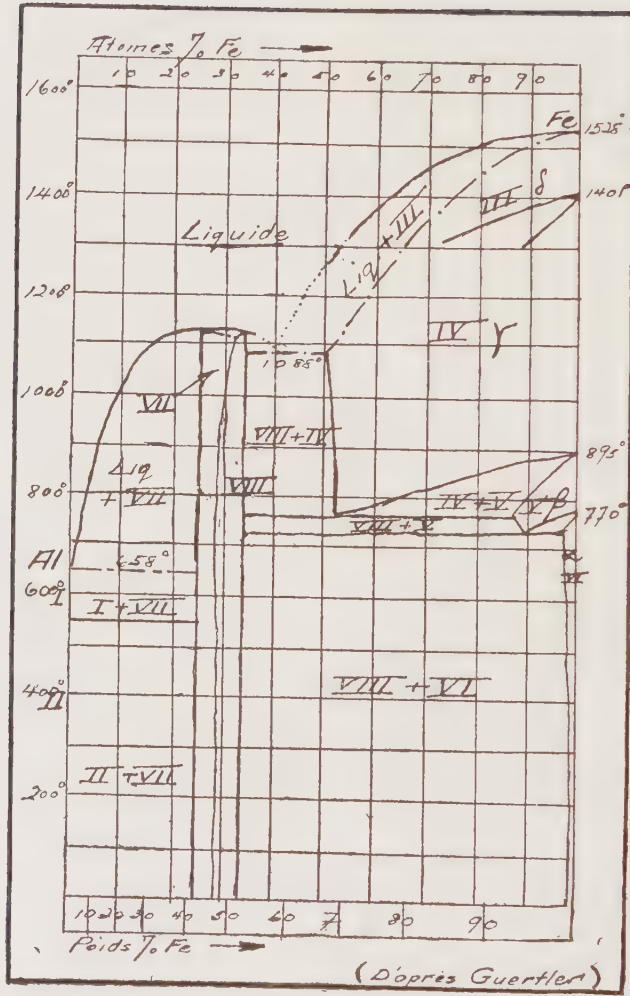


Figure 4

DIAGRAMME FER-ALUMINIUM

- | | |
|------------------------|----------------------------------|
| I = Al | V = Solution Fe — Al |
| II = Al | VI = Solution Fe — Al |
| III = Solution Fe — Al | VII = FeAl^{I} |
| IV = Solution Fe — Al | VIII = FeAl^{II} |

quatre formes allotropiques du fer. Avec chacune de ces formes, l'aluminium entre dans des solutions solides distinctes l'une de l'autre. La solution IV, dans le fer gamma, est très étendue. A 1.088° et environ 57 % de fer, elle forme l'eutectique, dont nous venons de parler, avec le composé FeAl^2 . Du côté du fer on voit la solution solide V, dans le fer beta, qui prend naissance à 895° . A 770° environ, la solution solide IV disparaît, et un eutectoïde est formé entre le composé FeAl^2 et la solution solide V dans le fer beta. Mais à cette même température, la solution solide VI de l'aluminium dans le fer alpha peut exister dans des alliages très riches en fer. A environ 730° , paraît un nouvel eutectoïde, renfermant 92 % de fer environ, dans lequel on ne trouve que la solution solide VI-alpha à côté du composé FeAl^2 .

En passant, on peut remarquer l'existence de deux formes allotropiques de l'aluminium. Le changement aurait lieu à environ 550° .

Ce diagramme de Guertler n'est pas tout à fait complet. On voit, par les points ronds, qu'une partie du liquidus même n'est pas encore bien précisée. D'autre part M. Léon Guillet (37) dit : « Le diagramme donne, en effet, les points de transformation dans les alliages riches en fer. Certains sont encore problématiques. Toutefois les lignes qui limitent la solution gamma pure paraissent avoir été déterminée avec toute la précision nécessaire. »

(37) Note supplémentaire sur les alliages d'aluminium, *Rev. de Mét.*, 1921, Mémoires, p. 681.

ETUDE DE LA DIFFUSION DE L'ALUMINIUM DANS LE FER
A L'AIDE DU DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE

Au cours de cette étude, nous envisagerons les points suivants :

- 1° Etude de la diffusion à des températures inférieures à 1.088° ;
- 2° Etude de la diffusion à des températures supérieures à 1.088° ;
- 3° Sélection des températures à employer ;
- 4° La stabilité d'une couche d'alliages Fe-Al formée à la surface du fer.

*1° Etude de la diffusion à des températures
inférieures, à 1.088°*

Les produits de la diffusion. — Les deux métaux en présence forment des combinaisons chimiques : FeAl^3 et FeAl^2 . On sait, par le diagramme d'équilibre, que le composé FeAl^3 forme une solution solide renfermant FeAl^2 et que le composé FeAl^2 ne peut pas contenir FeAl^3 en solution. On sait encore que la combinaison FeAl^3 ne forme pas de solution solide avec l'aluminium. Entre le composé FeAl^2 et le fer, le diagramme montre des solutions solides de l'aluminium dans le fer. Mais FeAl^2 n'est soluble dans aucune de ces solutions solides. Pour les températures inférieures à 770° , les solutions solides du côté du fer sont de composition très limitée, tandis qu'au-dessus de cette température il existe une solution très étendue de l'aluminium dans le fer.

Mettons en parfait contact physique des morceaux de ces deux métaux. Suivant les idées déjà exprimées, page 11,

l'ordre des constituants possibles entre les deux métaux serait : l'aluminium, le composé FeAl^3 , une solution solide de FeAl^3 renfermant FeAl^2 , la combinaison FeAl^2 , une solution solide de l'aluminium dans une des formes allotropiques du fer, et, enfin, le fer. Cet ordre des constituants possibles est montré dans la figure 5.



Figure 5

La diffusion sera-t-elle continue? — Est-ce que la diffusion continuera à se produire en grossissant la couche résultant de la pénétration mutuelle des deux métaux? Pour que la diffusion puisse continuer, il faut qu'il y ait moyen de transporter un des métaux pour l'amener en contact avec l'autre, sinon la couche formée sera une barrière empêchant toute pénétration subséquente des deux métaux. Dans le cas particulier que nous étudions, il suffira ou que l'un des composés soit soluble dans l'autre, ou que l'un des métaux soit soluble dans le composé avoisinant. On sait que l'aluminium n'est pas soluble dans le composé FeAl^3 , donc ce métal ne peut pas franchir la barrière. On sait aussi que le fer, dans sa solution solide, n'est pas soluble non plus dans le composé FeAl^2 . Mais d'autre part le composé FeAl^2 est soluble dans le composé FeAl^3 . Or il est raisonnable de supposer que FeAl^2 réagira avec l'aluminium pour former FeAl^3 et que ce dernier composé réagira avec le fer dans une des solutions solides avoisinantes pour former FeAl^2 . Autrement nous aurions des alliages hors d'équilibre. Donc le composé FeAl^2 se diffusera

dans FeAl^3 et, en arrivant en contact avec l'aluminium, il formera encore du composé FeAl^3 . Mais en même temps que la couche de FeAl^2 se diffusera dans FeAl^3 , ce dernier composé prendra contact avec le fer pour former encore du composé FeAl^2 . Ainsi la bande séparant les deux métaux continuera à épaisser.

Donc on peut dire que *la diffusion sera continue entre l'aluminium et le fer à toutes les températures comprises entre la température ordinaire et 1.088° .*

Les quantités relatives des divers constituants résultant de la diffusion. — Par l'étude du mécanisme de la diffusion à l'aide du diagramme d'équilibre, on peut prédire aussi les quantités relatives des divers constituants que l'on trouverait dans la couche résultant de la diffusion entre l'aluminium et le fer.

Il est à noter d'abord que les solutions solides de l'aluminium dans le fer ne seront probablement pas présentes en quantités notables. Cela tient au fait suivant : le composé FeAl^3 en formant FeAl^2 au contact des solutions solides du côté du fer, prendra du fer ce qui élèvera la proportion d'aluminium dans la solution solide près du contact jusqu'au point où cette solution solide deviendra hors d'équilibre, l'état stable pour les deux métaux dans ces concentrations étant la combinaison FeAl^3 . Ainsi il y a deux réactions qui forment du composé FeAl^2 aux dépens de la solution solide. Donc on doit s'attendre à ce que la quantité des solutions solides présentes ne soit que suffisante pour maintenir l'équilibre avec le composé FeAl^2 .

Le composé FeAl^2 ne pourra être présent qu'en couche assez mince parce qu'il se diffusera dans FeAl^3 au fur et à mesure de sa formation. Il ne sera présent qu'en quantité

infime même si le composé FeAl^3 devient saturé de FeAl^2 . En effet, dès sa formation, la couche de FeAl^2 empêchera le contact de FeAl^3 avec la solution solide de l'aluminium dans le fer, puisque FeAl^3 n'est pas soluble dans FeAl^2 ; donc le composé FeAl^2 ne pourra plus être formé.

Dans la couche résultant de la diffusion entre les deux métaux à l'état solide, on ne trouvera la combinaison FeAl^3 que dans une lame infiniment mince. Le fer n'est apporté à l'aluminium que par le composé FeAl^2 , et puisque FeAl^2 est soluble dans FeAl^3 , dès la formation de ce dernier composé il y aura formation de la solution solide de FeAl^2 dans FeAl^3 . Si les conditions de contact avec l'aluminium ne sont pas parfaites, et par conséquent la réaction pour former FeAl^3 de FeAl^2 est lente relativement à la vitesse des apports de FeAl^2 , on trouvera toujours une solution solide saturée de FeAl^2 dans FeAl^3 .

Mais dans le cas où le fer solide est en équilibre avec de l'aluminium à l'état liquide, on devrait trouver des cristaux de FeAl^3 entourés d'aluminium si on laisse l'aluminium refroidir en contact avec le fer. Cela tient aux faits suivants : l'aluminium à l'état liquide en équilibre avec le composé FeAl^3 , peut renfermer une quantité de fer variable avec la température. Donc, si le liquide n'est pas remué, le fer obtenu par décomposition de FeAl^3 se diffusera dans l'aluminium jusqu'à une concentration maximum donnée par le liquidus du diagramme d'équilibre. Lorsqu'on refroidit le liquide, le composé FeAl^3 se sépare et on voit du côté aluminium de la couche résultant de la diffusion, des cristaux de ce composé entourés d'aluminium.

Donc on devrait trouver dans la couche résultant de la pénétration mutuelle entre les deux métaux, surtout la solu-

tion solide de FeAl^2 dans FeAl^3 , un peu de solution solide de l'aluminium dans le fer (38), et, si la diffusion a eu lieu dans un bain d'aluminium fondu, on devrait trouver aussi des cristaux de FeAl^3 entourés d'aluminium.

2° *Etudes de la diffusion à des températures supérieures à 1.088°*

Au-dessus de 1.088°, les deux composés existent encore mais l'eutectique entre la combinaison FeAl^2 et la solution solide IV-gamma se sera fondu à 1.088°. D'après les observations exposées page 22, il y aura formation rapide de cet eutectique liquide. Après avoir passé environ 1.140°, les deux combinaisons ne peuvent plus exister et l'équilibre sera établi entre une solution liquide d'aluminium et de fer, et une solution solide d'aluminium dans le fer. On peut s'attendre à une diffusion rapide et mutuelle d'aluminium dans le fer solide et de fer dans la solution liquide. Donc *la diffusion peut avoir lieu entre l'aluminium et le fer à toutes les températures comprises entre la température ordinaire et le point de fusion du fer*. La vitesse de cette diffusion variera, bien entendu, et cela surtout avec la température.

3° *Quelle serait, d'après le diagramme d'équilibre, la température la plus favorable à la diffusion?*

Du côté de l'aluminium on voit, dans le diagramme de Guertler, que l'aluminium en contact avec le composé FeAl^3

(38) Lorsqu'on refroidit *très* lentement les solutions solides, formées à des températures supérieures à 740°, le composé FeAl^2 doit se séparer dans les eutectoïdes indiqués dans le diagramme d'équilibre.

passé, à 658° environ, de l'état solide à l'état liquide. Mais ce fait ne peut pas faire espérer une accélération de la vitesse de diffusion parce que le composé FeAl^3 et l'aluminium ne sont pas miscibles, ni quand l'aluminium est solide, ni quand il est liquide. De plus M. Weiss (6) dit : « Dans le cas des alliages formés par le cuivre avec le zinc et l'étain, où le point de fusion de ces métaux est très voisin du minimum de la courbe de fusibilité, lorsqu'on dépasse la température de ce point de fusion, le déplacement de la matière dans le cuivre et les bandes d'alliages restés solides, garde la même physionomie et sa vitesse n'augmente pas brusquement. »

Du côté fer du diagramme d'équilibre, on trouve des solutions solides même depuis la température ordinaire jusqu'à la température de fusion du fer. Mais on constate aussi que les solutions solides formées au-dessous de 770° n'existent que pour de très faibles pourcentages d'aluminium. Pourtant, après 770°, on entre dans le domaine de la solution IV-gamma qui peut contenir même jusqu'à 33 % d'aluminium. D'après les explications déjà données, page 21, on voit quel serait l'avantage possible d'opérer la diffusion à des températures supérieures à 770°. Etant donnée l'augmentation accélérée de la vitesse de diffusion avec la température, *il y aura un grand avantage à employer des températures au moins supérieures à 770°.*

4° *La stabilité d'une couche d'alliages Fe-Al formée à la surface du fer*

Après avoir obtenu une couche d'alliages Fe-Al à la surface du fer, cette couche sera-t-elle stable, ou disparaîtra-t-elle petit à petit par diffusion dans le fer?

Nous venons d'étudier le mécanisme de la diffusion quand

les deux métaux sont présents, un de chaque côté de la bande produite par la pénétration mutuelle des deux métaux. Voyons maintenant ce qui se passera entre le fer et la couche d'alliages formée lorsque l'aluminium est retiré du contact. Le fer ne peut se diffuser dans la bande que jusqu'à un certain point où l'équilibre pour la température donnée sera atteint et la bande sera saturée de fer. D'autre part, l'aluminium des alliages Fe-Al peut se diffuser dans le fer. Entre la température ordinaire et 1.088° , l'ordre des constituants présents est celui de la figure 5, page 31, à l'exception de l'aluminium qui manque. Le composé FeAl^3 ne peut plus être formé par une réaction entre FeAl^2 et l'aluminium. Mais FeAl^2 se diffusera dans le composé FeAl^3 et FeAl^3 sera transformé en FeAl^2 par contact avec le fer de la solution solide de l'aluminium dans le fer, jusqu'au point où FeAl^3 deviendra saturé de FeAl^2 . L'aluminium de la solution solide Fe-Al se diffusera dans le fer, la concentration d'aluminium dans la solution solide en contact avec le composé FeAl^2 tombera et, pour maintenir l'équilibre, FeAl^2 se décomposera au fur et à mesure que cette diffusion de l'aluminium prendra place. En même temps le composé FeAl^3 continuera à se transformer lentement en FeAl^2 . Enfin, quand ces composés auront disparu, il restera toujours à la surface du fer une solution solide de l'aluminium dans le fer. La concentration maximum de l'aluminium dans cette solution solide diminuera de plus en plus jusqu'au point où tout le fer aura été transformé en solution solide. Donc la couche d'alliages fer-aluminium formée à la surface du fer se diffusera petit à petit dans le fer.

Quelle sera l'influence de la température sur la vitesse de cette diffusion?

Comme nous l'avons déjà établi, page 23, la vitesse de

diffusion de la couche d'alliages Fe-Al dans le fer sera lente par rapport aux vitesses régnant pendant la formation de la couche. Elle augmentera avec la température comme nous l'avons déjà vu. Mais la température aura aussi un autre effet. Entre la température ordinaire et 770° environ, la concentration maximum de la solution solide de l'aluminium dans le fer est faible, donc la diffusion doit être lente. Pourtant, de 770° à 1.088° , cette concentration maximum est beaucoup plus élevée. On doit donc s'attendre à une augmentation considérable de la vitesse de diffusion en dépassant 770° . A 1.088° il y aura fusion d'un eutectique de FeAl^2 et la solution solide. Cet eutectique doit dissoudre rapidement tout le composé FeAl^2 restant. Le liquide (39) qui en résulte sera en équilibre avec la solution solide d'aluminium dans le fer. Cette solution solide ne disparaîtra pas jusqu'au point de fusion du fer, mais sa concentration maximum doit tomber très rapidement à cause des grandes vitesses de diffusion probables à ces températures élevées.

En somme on peut dire qu'une couche d'alliages fer-aluminium sur le fer deviendra de plus en plus instable avec l'augmentation de la température. Il y aura des changements assez brusques à environ 770° et 1.088° . Mais il est important d'observer que la couche d'alliages prendra beaucoup plus de temps pour disparaître dans le fer qu'elle n'en prit lors de sa formation entre l'aluminium et le fer en contact .

(39) Dans le cas des objets en fer recouverts avec des alliages aluminium-fer, ce liquide peut bien couler de l'objet.

UN ESSAI DE DIFFUSION

Pour étudier la diffusion entre l'aluminium et le fer dans un cas spécifique, nous avons mis du fer solide (40) en contact avec de l'aluminium liquide pendant une heure à 850° (41).

Nous avons constaté d'abord que les barreaux de fer étaient à moitié rongés par le bain d'aluminium fondu. Après avoir coupé un des barreaux en deux, nous avons préparé la section transversale pour l'examen microscopique. Une attaque de 20 secondes dans une solution de 4 % d'acide nitrique dans de l'alcool éthylique, suivie d'une attaque de 8 secondes dans une solution (42) acide de perchlorure de fer, nous a permis de distinguer nettement les divers constituants. Tout au bord on voit de l'aluminium en gris très clair contenant des cristaux de FeAl^3 en gris plus foncé. Puis vient une bande de

(40) La composition du fer (un acier extra-doux) répondait aux pourcentages suivants :

C = 0,03	Mn = 0,400
Si = 0,008	P = 0,072
S = 0,054	

(41) La manière d'opérer employée était la suivante : Dans un creuset en porcelaine, chauffé au gaz d'éclairage, nous avons fait fondre de l'aluminium. A la surface du bain liquide un peu de sel ordinaire fut placé pour empêcher l'oxydation de l'aluminium. Pour pouvoir connaître la température du bain, nous avons mis un couple thermo-électrique platine-platine rhodié dans un tube en quartz fermé à un bout, puis nous avons enfoncé ce tube dans le liquide. Nous avons alors introduit dans le bain des petits barreaux d'acier très doux (40), de 3 centimètres de longueur et environ 5 millimètres de diamètre. Au bout d'une heure, nous avons retiré les barreaux du bain.

(42) 19 grammes de chlorure ferrique anhydre dissous dans 100 centimètres cubes d'eau distillée et 6 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 22° Beaumé.

FeAl^3 changeant de teinte en passant vers l'intérieur, à cause du composé FeAl^2 tenu en solution. Ensuite on voit une bande mince, jaune pâle, de solution solide de l'aluminium dans le fer, suivie immédiatement des grains de ferrite qui apparaissent en brun d'intensité variable. Aux jonctions des grains de ferrite, on voit les plages presque noires d'un constituant, qui n'apparaissent que dans une zone limitée. A l'intérieur de l'échantillon on distingue un peu de perlite d'un acier extradoux. La perlite est présente en faible quantité, mais il y en a assez pour permettre de constater que son apparence est absolument la même que le constituant douteux trouvé au bord.

Par l'étude de l'effet du recuit et de la trempe sur l'échantillon, nous avons établi que ce constituant inconnu était bien de la perlite (43). La présence de perlite en plus grande quan-

(43) Pour établir l'identité de ce constituant, nous avons chauffé les deux bouts du même échantillon pendant 40 minutes à 900° . L'un d'entre eux fut ensuite trempé dans l'eau froide, tandis que l'autre refroidissait très lentement dans le four. Après la même préparation pour l'examen microscopique que celle que nous avons décrite, nous constatâmes les changements suivants: dans l'échantillon refroidi dans le four, la bande de solution solide d'aluminium dans le fer s'est agrandie un peu et il y a eu une migration évidente des plages de cet eutectique vers le centre de l'échantillon. Le barreau n'a pas changé d'apparence autrement. Dans le morceau trempé, la ferrite du centre de l'échantillon était en plages très déchiquetées (ce qui arrive dans les aciers très doux trempés vivement), mais entre la solution solide de l'aluminium dans le fer et la partie centrale, se trouvait une zone très franche de martensite au lieu de l'eutectique du morceau refroidi lentement.

La présence de cette martensite montre que la teneur en carbone est plus élevée dans cette zone qu'à l'intérieur de l'échantillon. Nous concluons donc que le constituant douteux était de la perlite, formée par la concentration relativement élevée du carbone accumulé pendant le processus de la diffusion du fer dans l'aluminium liquide.

tité au bord qu'à l'intérieur de l'échantillon ne doit pas nous étonner. Nous avons déjà dit que le barreau de fer était à moitié rongé par l'aluminium du bain. Or on sait que le carbone ne peut pas être dissous dans la solution solide fer-aluminium (44). Donc on peut s'attendre à ce que tout le carbone contenu dans le fer absorbé par le liquide s'accumule au bord du barreau pour passer ensuite de cette zone de concentration élevée vers l'intérieur de l'échantillon.

Il faut observer que, dans cet essai de diffusion de l'aluminium dans le fer, tout s'est passé comme nous l'avions prévu par l'étude du diagramme d'équilibre, tant au sujet des constituants des alliages Fe-Al trouvés dans la couche résultant de la diffusion, qu'au point de vue des quantités relatives de ces constituants.

EN RÉSUMÉ : Dans cette partie du chapitre, après avoir présenté une étude du diagramme d'équilibre des alliages aluminium-fer et l'historique de son développement, nous avons tâché de prévoir : la possibilité d'une pénétration mutuelle entre les deux métaux ; les produits d'une telle diffusion et leurs quantités relatives formées ; l'influence exercée par la température ; et enfin, le mécanisme même de la diffusion. Un essai de diffusion entre le fer solide et l'aluminium liquide a confirmé nos prévisions, tant au sujet des constituants résultant de la diffusion, qu'au point de vue de la proportion relative des constituants formés.

(44) a) Aciers à l'aluminium, M. Léon Guillet, *Rev. de Mét.*, 1905, Mémoires, p. 321.

Voir aussi :

b) Aluminium in Steel, M. W. H. Keen, *Iron Age*, 1902, 110, p. 1574.

c) Aluminium Steel, MM. Carpenter et Smith, *Metal Industry* (Londres), 1923, 22, p. 247-252.

TROISIÈME PARTIE

APPLICATIONS INDUSTRIELLES du phénomène de la diffusion des métaux

Nombreuses sont, dans l'industrie, les applications du phénomène de la diffusion des métaux. Les deux plus importantes sont le recuit et la trempe des aciers, dont nous avons déjà parlé, page 18, à propos de la vitesse de diffusion. L'industrie compte aussi trois procédés de recouvrement des métaux par des métaux qui s'appuient directement sur le phénomène de la diffusion des métaux : la shérardisation, la calorisation et la chromisation.

Rappelons que, dans le procédé de *shérardisation* (45), les objets (en fer surtout) à recouvrir avec le zinc sont mis en contact avec de la poudre de zinc dans un récipient qui tourne autour de son axe de manière à faire changer les contacts. Pour assurer une atmosphère non oxydante, permettant d'obtenir une surface brillante, on ajoute à la poudre de zinc un peu de naphthaline. Le tout est porté à une température de 300 à 400°, température à laquelle le zinc se diffuse dans le fer formant un alliage avec ce dernier métal.

La *calorisation* sera étudiée en détail plus loin (voir le chapitre 11), mais remarquons ici que ce procédé est très semblable à la shérardisation. Ici on met les objets à recouvrir dans un four tournant, en contact intime avec un mélange composé d'aluminium en poudre ou en grains, d'alumine, et

(45) Le zingage du fer et de l'acier, M. Sang, *Rev. de Mét.*, 1912, Mémoires, p. 25, 275 et 343.

d'un faible pourcentage d'un chlorure (ce dernier servirait à décaper la surface des pièces traitées). Une atmosphère réductrice est assurée par le passage d'hydrogène dans l'appareil. En chauffant le four vers 875° , on constate une diffusion notable de l'aluminium dans le fer, accompagnée par la formation d'alliages aluminium-fer. Les objets ainsi traités résistent bien contre l'oxydation à haute température.

Le procédé dit de *chromisation* est d'un développement très récent. M. F. C. Kelley (46) de la *General Electric Company*, aux Etats-Unis, vient de réussir à faire la diffusion du chrome dans le fer. Le procédé a été immédiatement adopté par sa compagnie pour « chromiser » industriellement les paillettes de turbine. On opère dans un four électrique porté à une température de 1.350° . Les objets à traiter sont mis en contact avec un mélange de chrome en poudre et d'alumine. Il faut éviter absolument toute présence d'oxygène ou de vapeur d'eau, donc on opère dans un gaz inerte ou dans le vide. Les objets sont pénétrés par le chrome, et au bout de huit heures à 1.350° , on obtient une couche d'alliage chrome et fer profonde d'un demi-millimètre. Dans cette couche on trouve une moyenne de 7 à 15,5 % de chrome.

(46) Chromizing, *Am. Electrochem. Soc.*, 1923 (mai), p. 233-250; *Metal Industry* (Londres), 1923, 23, p. 385-386.

CHAPITRE II

LES PROCÉDÉS EN EXISTENCE

pour recouvrir le fer par l'aluminium

Ce chapitre comprend :

- 1^o Une étude brève de la calorisation ;
- 2^o Une description rapide des autres méthodes connues pour recouvrir le fer par l'aluminium, avec une appréciation sur la valeur pratique de chacune d'elles.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE BRÈVE DE LA CALORISATION

HISTORIQUE

C'est dans les laboratoires de la *General Electric Company*, aux Etats-Unis, que fut développé (47) le procédé dit de « calorisation » (48), alors que l'on cherchait un moyen de

(47) Calorizing as a protection for Metals, M. Arthur V. Farr, *Iron Age*, 1921 (janvier), 251-253.

(48) a) Sur la calorisation, MM. Hallison et Hawkins, *Chem. and Met. Eng.*, 1914, 12, p. 730.

b) Calorized Metals, M. Ruder, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1915, 27, p. 253.

c) Calorization. Minimizing heat oxydation of metals, *Power Engineer*, 1923, 18, p. 95 et 96.

d) Calorizing, *Metal Industry* (Londres), 1923, 22, p. 368-370.

protéger contre l'oxydation des fils et rubans employés dans le chauffage électrique. Cette compagnie aurait appliqué le procédé depuis 1911. Le premier brevet (49), au nom de M. Gilson, se termine ainsi, suivant M. Léon Guillet (50) :

« 1° Procédé destiné à rendre les métaux inoxydables et, qui consiste à chauffer ces métaux dans une atmosphère non oxydante au contact d'un mélange pulvérisé constitué essentiellement d'aluminium pur, d'alumine et d'un faible pourcentage d'un chlorure.

« 2° Applications de ce procédé au fer, au cuivre, aux autres métaux : on chauffe ces métaux dans une atmosphère non oxydante à une température variant de 600 à 900° et qui dépend de la nature du métal traité en contact avec le mélange indiqué. »

Un deuxième brevet (51), au nom de M. Van Aller, rappelle le même mélange, les mêmes conditions d'opération, mais revendique le fait que le métal traité porte à sa surface un alliage du métal avec de l'aluminium, cet alliage étant inoxydable à haute température (50). D'autres brevets ont suivi dans divers pays, mais ils sont tous basés sur le procédé exposé dans le premier brevet américain.

Depuis la guerre, l'application du procédé s'est répandue très rapidement et s'est étendue à de nouveaux emplois. En Amérique (52), en Angleterre (53) des compagnies spéciales

(49) Brevet américain : 1.091.057 (22 mars 1911).

(50) Les méthodes de protection des métaux et la « calorisation », *Rev. de Mét.*, 1921, Mémoires, p. 283-289.

(51) Brevet américain : 1.155.974 (4 octobre 1911).

(52) Calorizing Company of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania.

(53) The Scarab Oil Burning Company Limited, Regent Street, London.

exploitent ce procédé, tandis qu'en France et en Allemagne diverses compagnies s'occupent plus ou moins de son application. En Allemagne, par exemple, une compagnie de chemins de fer a commencé en mettant de l'aluminium en poudre sur les grilles de ses locomotives. On a tout de suite constaté une vie bien prolongée des barreaux des grilles ainsi traités (54). La Compagnie des chemins de fer de l'Etat fait actuellement des essais de ce genre en France. Aujourd'hui, le champ d'applications du procédé est très vaste. On peut s'en faire une idée par l'énumération suivante (55) :

« Pour l'acier et la fonte, les tubes de condensation, les pièces de fours, tout appareillage porté à température élevée, tel que les boîtes de cémentation, les organes des appareils de distillation des moteurs (spécialement les soupapes, les fonds de piston de moteurs Diesel, les radiateurs), les brûleurs, les grilles, les moufles portés à haute température, par exemple toutes pièces en contact avec le verre fondu, les tubes de protection pour pyromètres, etc. »

(54) Les recouvrements par l'aluminium, M. Léon Guillet, *Rev. de Mét.*, 1922, Mémoires, p. 296 et 297.

(55) La référence précédemment donnée, numéro 50. Voir aussi :

a) Report on the British Industries Fair at Birmingham, *Engineering*, 1923 (9 mars), p. 298.

b) La calorisation et la calite, A. Foch, *Rev. de Mét.*, 1923, Extraits, p. 474.

c) Calorization of Still tubes, M. Hackford, *Oil Engineering and Finance*, 1923, 43, p. 23-205.

d) Calorizing and Oil Refining, M. Long, *Petroleum Times* (Londres), 1923, 10, p. 297-298.

e) L'article de M. Farr (Référence 47) montre encore d'autres applications.

LA PROTECTION ACCORDÉE AU FER PAR LA CALORISATION

M. Farr (47) nous dit que, en général, le fer calorisé résiste presque indéfiniment à l'oxydation pour des températures s'élevant jusqu'à 900°. De 900° à 980°, le fer calorisé résiste à l'oxydation de cinq à vingt fois plus que le fer non traité. De 980° à 1.100°, on peut observer une vie des objets calorisés de deux à cinq fois plus longue que celles des mêmes objets en fer non traités.

LA CALORISATION A ÉTÉ TRÈS PEU ÉTUDIÉE AU POINT DE VUE THÉORIQUE

Malgré la valeur apparente de ce procédé et la liste imposante de ses applications, très peu a été publié au point de vue théorique. Quels sont les constituants des alliages Fe-Al formés? Qu'est-ce que c'est qui protège si bien le fer contre l'oxydation à haute température? Quel est le rôle des divers constituants des mélanges employés pour obtenir ce recouvrement? Suivant M. Arthur Farr (47), l'aluminium forme avec le fer une solution solide « de pénétration graduelle » et dans la couche protectrice on trouve: d'abord l'alumine (qui serait l'agent protecteur); ensuite de l'aluminium non combiné; après, la solution solide fer-aluminium; et enfin, le fer. Mais M. Guillet (50), en examinant au microscope la section d'un objet en fer « calorisé », a trouvé d'abord une zone très dure et très fragile qu'il pensa être une combinaison fer-aluminium, « probablement FeAl », et ensuite une deuxième bande, plus mince, dont aucun brevet n'a fait mention. Ce deuxième constituant serait, d'après M. Guillet, peut-être une solution solide Fe-Al. Mais il ajoute, « toutefois il semble

possible que la bande intermédiaire entre le métal à recouvrir et la partie dure contenant de l'aluminium soit due à un corps étranger ». Il reste, donc, tout un champ de recherches à explorer.

On doit noter ici que M. Guillet a fait diffuser l'aluminium dans le fer en 1911, l'année même du premier brevet sur la calorisation. Il dit (56) : « Des expériences sur le fer-aluminium, entreprises sur le conseil de M. H. Le Chatelier, nous ont donné des pénétrations très nettes : un morceau d'aluminium, ajusté au centre d'un morceau d'acier perforé, nous a accusé une pénétration très franche à 450°, c'est-à-dire bien au-dessous de la température de fusion de l'aluminium. Mais il ne paraît pas possible de tirer de ce fait des résultats industriels intéressants. »

NOS RECHERCHES SUR LA CALORISATION

Notre intention n'a pas été d'entreprendre des recherches compréhensives sur la calorisation. Nous avons voulu seulement faire quelques essais de calorisation qui devaient nous aider dans nos recherches ultérieures pour trouver une nouvelle méthode de recouvrement du fer par l'aluminium. Cependant, au cours de nos essais, nous avons pu faire quelques observations intéressantes sur la calorisation comme procédé industriel.

Les matériaux employés

Pour nos essais de calorisation, nous avons employé un fil machine d'acier extra-doux de Neuves-Maisons. L'analyse chimique de cet acier a donné les pourcentages suivants :

C = 0,03

Mn = 0,400

Si = 0,008

P = 0,072

S = 0,054

Nous avons coupé ce fil machine en petits barreaux cylindriques de 6 centimètres de long sur 4,8 millimètres de diamètre. Nous avons nettoyé la surface de ces barreaux par frottement avec le papier émeri n° 1.

Nous nous sommes servis d'aluminium en poudre (57) et d'aluminium en grains (58). La poudre d'aluminium est très finement divisée, mais elle contient des quantités notables de matières grasses dont il est très difficile de se débarrasser (59). De plus, la poudre d'aluminium du commerce renferme des quantités assez importantes de gaz occlus (60) qui sont déga-

(56) *Génie civil*, 1911 (août); *Rev. de Mét.*, 1914, Mémoires, p. 760.

(57) M. E. Kohn-Abrest (*Bul. Soc. Chim.*, 1909, 4^e série, 5, p. 216) trouva dans la poudre d'aluminium du commerce :

Aluminium métallique.....	93,499 %
Silicium	0,418
Silice	0,259
Fer	0,613
Azote	0,152
Carbone	0,310
Sodium	0,0064
Aluminium insoluble dans les acides.....	0,024
Total.....	94,281 %
Oxyde d'aluminium par différence.....	5,719
Oxyde d'aluminium par analyse.....	5,718

Cette poudre se prépare industriellement en soumettant à chaud le métal pur à des traitements mécaniques (Voir la référence 59, p. 233).

(58) Le genre dont on se sert pour l'aluminothermie.

(59) Sur la poudre d'aluminium et l'oxydation de l'aluminium, M. E. Kohn-Abrest, *Bul. Soc. Chim.*, 1904, 3^e série, 31, p. 232-237.

(60) a) M. Kohn-Abrest (*Bul. Soc. Chim.*, 1909, 4^e série, 5, p. 214) en chauffant dans le vide de la poudre d'aluminium dégraissée, a recueilli des quantités variables des gaz suivants: méthane, azote, hydrogène, acide carbonique et oxyde de carbone.

b) Voir aussi: Sur les gaz de l'aluminium, MM. Guichard et Jourdan, *C. R.*, 1912, 155, p. 160.

gés lorsqu'on la chauffe. Nous avons donc dû bien distinguer entre les essais faits avec la poudre d'aluminium et avec l'aluminium en grains.

L'alumine utilisée était en grains fins de couleur blanche, sans trace d'oxydes de fer, mais contenant de l'eau d'hydratation. Pour les essais nous l'avons chauffée au rouge blanc, au préalable, afin de la déshydrater. D'après Le Chatelier (61), l'alumine fortement calcinée ne s'hydrate plus.

Le chlorure d'ammoniaque, genre « chimiquement pur », venait de la maison Poulenc Frères, à Paris.

L'amiante, employé parfois, fut mis à bouillir dans de l'acide chlorhydrique, puis lavé, et enfin calciné au rouge blanc.

Mode opératoire

Nous avons opéré d'abord dans un tube en porcelaine. Les barreaux de fer à traiter, avec le mélange à base d'aluminium choisi pour chaque essai, étaient isolés au milieu de ce tube entre deux tampons d'amiante. Chaque extrémité du tube était fermée avec un bouchon en caoutchouc dans lequel passaient des tubes en quartz servant à amener et évacuer l'hydrogène, qui parfois formait l'atmosphère dans laquelle on opérait.

Ce tube était placé dans un four électrique à résistance, de forme cylindrique, de façon à ce que les deux bouts du tube projettent à l'extérieur du four. La température était réglable au moyen de résistances supplémentaires dans le circuit électrique du four.

Les gaz, venant d'un générateur de Kipp, étaient séchés et

(61) *Bul. Soc. Chim.*, 1887, 3^e série, 47, p. 303.

lavés dans un flacon contenant de l'acide sulfurique concentré. Ces gaz entraient alors dans le tube de réaction qu'ils traversaient dans toute sa longueur. Après leur sortie, les gaz étaient conduits dans un flacon vide puis passaient dans un autre flacon contenant du mercure, d'où ils sortaient par un bec pour être brûlés. Le flacon vide servait de chambre à parois transparentes dans laquelle on pouvait voir les gaz sortant du tube à réaction, tandis que le mercure dans le deuxième flacon empêchait l'air d'entrer dans l'appareil.

Pour contrôler la température, un couple thermo-électrique (62) était placé contre la paroi extérieure du tube en porcelaine à l'intérieur du four.

La figure 6 montre la disposition générale de l'appareil.

Au cours des premiers essais, nous constatâmes la formation d'un alliage entre l'aluminium et le silicium pris aux parois du tube en porcelaine (63). Pour éviter la présence de cet élément dans l'alliage obtenu à la surface des échantillons, nous avons fait construire des tubes en fer (64) de la forme

(62) C'était un couple platine-platine rhodié relié à un micro-voltmètre donnant la température directement. Le couple a été vérifié contre les points de fusion de l'aluminium (658°), du chlorure de sodium (800°) et du cuivre (1083°). Pour les détails de la méthode employée, voir: Burgess et Le Chatelier, *Measurements of High Temperatures*, New-York, 1912 (p. 190).

(63) M. Kohn-Abrest (*C. R.*, 1910, 150, p. 169) a déjà signalé la formation d'un tel alliage lorsqu'il chauffait de l'aluminium métallique dans une nacelle en porcelaine.

(64) Chaque tube est une pièce cylindrique de fer puddlé, dans laquelle on a aménagé une chambre de réaction. Dans cette chambre entrent, à une extrémité, deux petits tubes en fer puddlé conduisant les gaz voulus. Ces deux tubes sont assez longs et d'un diamètre suffisant pour permettre aux gaz de se chauffer avant d'entrer dans la chambre. Un trou, percé à l'autre bout du cylindre, permet d'enfoncer un petit tube en quartz contenant un couple thermo-électrique.

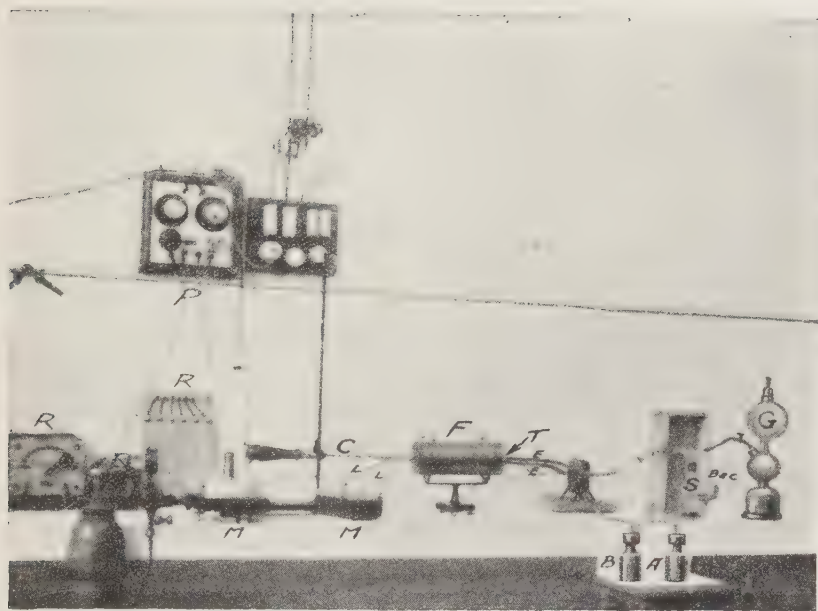


Figure 6

- F = four électrique ordinaire de résistance.
P = prise de courant.
R = résistances supplémentaires réglables.
T = tube de réaction.
G = générateur de Kipp pour les gaz.
S = acide sulfurique concentré pour nettoyer et sécher les gaz.
E = petits tubes d'entrée et sortie des gaz.
B = flacon vide pour voir les gaz sortant de la chambre de réaction.
A = flacon contenant du mercure pour empêcher l'air d'entrer
Bec = bec pour brûler les gaz combustibles.
C = canne Le Chatelier contenant les fils du couple enfoncé dans le trou du cylindre.
L = les fils d'un couple placé contre la paroi du four.
MM = microvoltmètres pour les thermo-couples.

montrée dans la figure 7. Avant de nous servir de ces tubes, nous avons opéré une calorisation de leurs parois intérieures (65). De cette manière nous avons évité la présence d'éléments étrangers tout en obtenant un tube fort convenable pour les opérations (66).

Les essais ont été conduits de la manière suivante: on met les barreaux à traiter, avec le mélange dans le tube en fer,

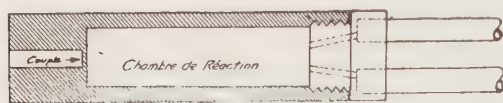


Figure 7

on vérifie l'absence des fuites dans l'appareil et on passe de l'hydrogène à froid pour bien chasser l'air de l'ensemble (si l'essai doit se faire dans une atmosphère d'hydrogène) jusqu'au moment où les gaz sortant du bec d'échappement ne

(65) Dans le cas des essais faits avec des mélanges qui ne renferment pas d'aluminium, nous nous sommes servis ou de tubes neufs en fer, ou bien de tubes en porcelaine.

(66) On sait qu'au rouge l'hydrogène peut passer au travers du fer (voir: G. Charpy et S. Bonnerot, « Perméabilité du fer pour l'hydrogène », *C. R.*, 154, p. 593. Voir aussi Moissan, *Traité de chimie minérale*, Paris, 1904, tome 4, p. 310, pour un résumé des travaux de Muller, Cailletet, Deville, et Troost et Hautefeuille). Mais suivant M. Faller (« Pénétration de l'hydrogène dans le fer », *General Electric Review*, 1920, 23, op. 702-711), une couche d'oxyde à la surface du fer chauffé empêche toute diffusion de l'hydrogène. Même si ce gaz peut s'échapper peu à peu à travers les parois au lieu de passer par le tube de sortie, ce ne sera point un fait gênant. Il est plus important de savoir que les parois de fer empêchent l'oxygène de l'air d'entrer dans la chambre.

sont plus explosifs. Ensuite on commence à chauffer le four. On passe toujours de l'hydrogène, mais très lentement. Lorsque le thermo-couple indique une température de 875° , on maintient le tube à cette température durant une heure (quelques essais spéciaux furent faits pendant une plus longue durée). Pendant cette période, on tourne le tube toutes les cinq minutes, de manière à faire renouveler le contact entre les barreaux et le mélange qui les entoure. Après cette heure de chauffage, on sort le tube du four et on le laisse refroidir à l'air, tout en continuant à passer lentement de l'hydrogène. Ensuite on arrête le courant d'hydrogène, on dévisse le tube et on en sort le contenu. Pour chaque essai on règle les résistances de manière à prendre toujours le même espace de temps pour atteindre les 875° . Quand l'essai doit se faire sans passage d'hydrogène, on ferme la conduite d'entrée, mais on maintient toujours ouverte la conduite de sortie reliée aux flacons déjà décrits.

Les essais faits

Des essais furent faits avec et sans passage d'hydrogène. Les matières ou mélanges employés dans les différentes expériences étaient :

Dans le cas où l'on ne faisait pas passer d'hydrogène :

Al seul, en poudre non dégraissée ;

Al seul, en poudre dégraissée à l'éther ;

Al seul, en grains ;

Al^2O^3 déshydratée seule, en grains fins ;

NH^4Cl seul ;

Al + NH^4Cl (en variant les proportions et en employant

la poudre d'aluminium dans une série et l'aluminium en grains dans l'autre série);

$Al + Al^2O^3 + NH^4Cl$ (en variant les proportions);

Et $Al + Al^2O^3$ (on a varié les proportions de combinaisons diverses d'aluminium en poudre non dégraissée, d'aluminium en grains, d'alumine calcinée et d'alumine non calcinée).

Dans le cas où l'on faisait passer de l'hydrogène :

La même série que précédemment, mais avec moins de variations des proportions.

Les résultats

Le meilleur mélange. — C'est le mélange contenant de l'aluminium, de l'alumine et un peu de chlorure d'ammoniaque qui nous a permis d'obtenir les meilleurs résultats. Le rapport de l'aluminium à l'alumine paraît importer beaucoup, ainsi que la quantité de chlorure d'ammoniaque employée. Quand on a trop d'alumine, la diffusion est très lente. On peut augmenter la quantité d'aluminium jusqu'à environ 150 % du poids de l'alumine pour activer la diffusion. Lorsqu'on dépasse ce rapport, la couche obtenue devient de plus en plus épaisse mais aussi de plus en plus poreuse. Dans la poudre d'aluminium seule on obtient une croûte bien épaisse mais très irrégulière et parfois même creusée, par endroits, de petites cavités dont les parois sont presque verticales. La quantité de sel ammoniaque à employer dépend du volume de la chambre dans laquelle on accomplit la calorisation. Il en faut un peu pour des raisons que nous exposerons plus tard, mais encore y a-t-il une limite à observer. Quand le volume

de la chambre n'est pas beaucoup plus grand que celui du mélange employé, plus de 10 à 12 % donne une couche d'alliages irrégulière.

Examen des produits. — Après traitement dans un bon mélange, les barreaux ressortent couverts d'une couche rugueuse et d'apparence un peu cristalline comme le papier émeri. Ils sont d'un gris clair, mais après quelques heures d'exposition à l'air, ils deviennent d'un gris foncé et mat comme le plomb laissé en contact avec l'atmosphère. La croûte qui les entoure est dure, très fragile, peu adhérente et souvent poreuse. Elle se détache de la pièce dès qu'on essaie de travailler ou de plier les objets traités. La lime mord cette croûte, mais avec un sensible effort. Si l'on enlève cette couche superficielle (il suffit de la marteler un peu), on trouve une surface brillante et dure. Nous avons souvent constaté que la couche rouillait assez facilement dans l'air humide à la température ordinaire.

En examinant au microscope les barreaux traités dans le mélange qui nous a paru le meilleur, on remarque à leur surface une bande composée, suivie immédiatement par la structure normale d'un acier extra-doux. La partie extérieure de cette bande constitue la croûte dont nous venons de parler. Entre cette croûte et les grains de ferrite, on voit distinctement une bande mince d'un deuxième constituant (voir la microphotographie, planche hors texte). La croûte est poreuse et varie d'épaisseur (en moyenne après une heure de traitement, 0 m/m 8) tandis que la petite bande du deuxième constituant n'est jamais poreuse, est toujours d'épaisseur régulière (0 m/m 01 - 0 m/m 02) et toujours présente. Nous verrons plus tard que la croûte est une solution solide saturée

de FeAl^3 dans le FeAl^2 . Le deuxième constituant est une solution solide de l'aluminium dans le fer.

Les barreaux traités dans de l'aluminium en poudre seul montrent au microscope une croûte plus épaisse mais fort irrégulière (voir la micrographie 7, planche hors texte). La petite bande de solution solide de l'aluminium dans le fer est toujours présente, mais sa direction n'est plus parallèle au bord de l'échantillon. Dans ce cas la pénétration totale de l'aluminium atteint, par endroits, 1 à 4 millimètres après une heure de traitement.

Influence de l'atmosphère dans laquelle on opère la calorisation. — L'hydrogène sert seulement à décaper le fer et à maintenir une atmosphère non oxydante pendant l'opération. Dans nos essais nous avons constaté que ce même but pouvait être atteint en ajoutant au mélange le faible pourcentage de chlorure d'ammoniaque, mentionné dans le premier brevet pris sur la calorisation, à condition que l'on opère dans une chambre qui laisse échapper les gaz mais ne laisse pas entrer de l'air.

Rôle de l'alumine. — Il serait intéressant de définir le rôle de l'alumine dans la calorisation. Est-ce qu'elle est réduite au contact du fer par les produits de la décomposition du sel ammoniaque? ou bien son rôle est-il purement physique? Au cours des essais faits dans l'alumine seule, nous n'avons constaté qu'une oxydation du fer. Cette oxydation devient plus importante lorsque l'alumine employée n'a pas subi de calcination au préalable. Avec l'alumine calcinée, et en opérant dans une atmosphère d'hydrogène, le seul résultat fut un décapage du fer, plus une décarburation de la surface des barreaux d'acier extra-doux. Après un traitement dans de

l'alumine calcinée additionnée de sel ammoniacque, les barreaux avaient le même aspect qu'après un traitement similaire dans du sel ammoniacque seul. Dans aucun cas nous n'avons constaté une réduction de l'alumine, donc l'alumine ne joue pas un rôle chimique.

M. Guillet (50) a prévu un rôle physique de l'alumine, à savoir : empêcher les grains d'aluminium de se réunir dans une masse fondue lorsqu'on chauffe le mélange au-dessus du point de fusion de l'aluminium (67). Il est vrai que, d'après nos propres expériences, l'alumine empêche l'aluminium en grains de se réunir (68) même à une température de 875°, c'est-à-dire 217 degrés au-dessus du point de fusion de l'aluminium. C'est probablement cette action qui rend la couche d'alliages obtenue plus régulière lorsqu'on met de l'alumine dans le mélange employé pour la calorisation.

On doit noter l'importance dans la pratique de bien calciner l'alumine avant de l'employer pour la calorisation. L'alumine ordinaire en grains renferme de l'eau d'hydratation (69) qu'elle perd lorsqu'on chauffe le mélange. Or, M. Kohn-Abrest (70)

(67) Il a ajouté qu'on pourrait peut-être remplacer l'alumine par la silice. Mais nos premiers essais ont montré que l'aluminium formait un alliage avec le silicium qu'il prenait à la silice, donc on ne peut pas substituer la silice à l'alumine dans le mélange.

(68) Toutefois il faut observer que la poudre d'aluminium seule dans l'hydrogène ne se réunit pas dans une masse fondue lorsqu'on la chauffe à 875°. Un mélange de poudre d'aluminium et d'alumine calcinée, à poids égaux, a pu être chauffé à 1.000° dans une atmosphère d'hydrogène sans aucune fusion visible du métal. Mais, en ajoutant 2 % de sel ammoniacque au mélange, on voit, après le même traitement, que la presque totalité du métal s'est fondue et s'est ensuite réunie en globules de la grosseur d'une tête d'épingle.

(69) Le Chatelier, *Bul. Soc. Chim.*, 1887, 3^e série, 47, p. 303.

(70) *Bul. Soc. Chim.*, 1909, 4^e série, 5, p. 216 et p. 770.

a constaté l'oxydation facile de l'aluminium en poudre par la vapeur d'eau à partir de 400°. Donc toute l'eau qui se trouve dans l'alumine réagira sur l'aluminium avec formation d'oxyde d'aluminium et d'hydrogène. Aussi on perdra de l'aluminium métallique, et la couche d'alumine enveloppant les grains d'aluminium se trouvera augmentée, un fait gênant pour la diffusion de l'aluminium dans le fer.

Rôle de l'aluminium. — Lorsqu'on emploie des mélanges contenant de la poudre d'aluminium, dégraissée ou non à l'éther, on obtient une couche d'alliages plus épaisse que lorsqu'on remplace cette poudre par de l'aluminium en grains. Si l'on essaie de caloriser du fer dans de l'aluminium seul en poudre dégraissée, il se produit une oxydation importante de cette poudre et il se forme un revêtement peu épais et très irrégulier. Mais en employant la poudre non dégraissée seule, on obtient une couche très épaisse, quoique bien irrégulière, et il n'y a pas beaucoup d'oxydation. Ce résultat est dû sans doute aux matières grasses volatilisées et aux gaz occlus dégagés (71) qui chassent l'air de la chambre de réaction quand on commence à la chauffer. L'aluminium en grains, seul, s'oxyde, fond, et s'attache en partie aux barreaux à caloriser.

Il convient d'ajouter que l'aluminium est un agent possible pour réduire les oxydes se trouvant à la surface des objets en fer. Mais on sait bien que, dans la pratique de l'aluminothermie, il faut amorcer la réaction en portant une partie de l'oxyde de fer et de l'aluminium à une température beaucoup plus élevée que 875°, autrement la réaction n'a pas lieu. Nous n'avons pas fait de cette question un sujet de recherches.

(71) Voir page 48 et les références 59 et 60.

Rôle du sel ammoniac. — Le faible pourcentage de sel ammoniac que l'on ajoute au mélange, joue un rôle très important dans la calorisation. D'abord le chlorure d'ammoniac sert à chasser l'air des cornues ou chambres rotatives dans lesquelles on accomplit l'opération. Suivant M. Alexander Smith (72), sa vapeur exerce à 337°,8 une pression égale à une atmosphère. Le sel se volatilise sans fondre et en même temps 62 % du sel volatilisé se décompose en gaz chlorhydrique et gaz ammoniac. La chaleur absorbée est assez importante. Marignac (73) trouva la chaleur latente de volatilisation égale à 706.000 petites calories et Thomsen (74) et Berthelot (75) estimèrent la chaleur de formation, à partir des gaz chlorhydrique et ammoniac, à environ 42.000 petites calories.

Un second rôle du sel ammoniac est de décaper le fer. On sait que l'ammoniac réduit à haute température les oxydes de fer pour donner du fer métallique, de la vapeur d'eau et de l'azote. Mais les travaux de Debray (76), Sainte-Claire Deville (77), Preuner (78) et M. Chaudron (79) ont montré que les réactions entre les oxydes de fer et l'hydro-

(72) a) *General Chemistry*, New-York, 1919, p. 453.

b) MM. Smith et Menzies, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 32, p. 1547.

c) MM. Smith et Menzies, *Ann. Physik*, 33, p. 993.

Voir aussi :

d) Deville et Troost, *C. R.*, 1859, 49, p. 223 ; 1863, 56, p. 1896.

(73) *An. Chem. Pharm. Liebig*, 1869, 149, p. 354.

(74) *Thermochem. Unters.*, 1, p. 316 ; 2, p. 75-76 ; 3, p. 187, 1882.

(75) *An. Ch. Ph.*, 5^e série, 1875, 4, p. 189.

(76) *C. R.*, 1857, 45, p. 1019.

(77) *C. R.*, 1870, 70, p. 834, 1261.

(78) *Zeit. physik. Chem.*, 1904, 47, p. 416.

(79) *An. Ch. Ph.*, 1921, 9^e série, 16, p. 233.

gène, donnant du fer et de la vapeur d'eau, sont réversibles. Donc pour exercer une réduction complète des couches d'oxydes à la surface des objets en fer, il faudrait retirer la vapeur d'eau formée. Ce fait s'accomplit automatiquement dans la calorisation par la formation de l'alumine, oxyde très stable, à la suite d'une réaction entre l'aluminium métallique et la vapeur d'eau au fur et à mesure que cette dernière apparaît.

Le chlorhydrate d'ammoniaque joue encore un autre rôle que l'on ignorait jusqu'ici. Il forme avec l'aluminium métallique du chlorure d'aluminium qui réagit avec le fer, tout en déposant de l'aluminium à la surface du fer. Nous avons reconnu ce rôle important au cours d'autres recherches dont nous parlerons plus loin.

LES CONSTITUANTS DES ALLIAGES FER-ALUMINIUM DÉVELOPPÉS PAR LA CALORISATION

L'examen au microscope d'échantillons calorisés nous a montré, à la surface du fer, des alliages fer-aluminium en une bande composée. Quels sont les constituants de cette bande? Nous avons pu y distinguer deux parties: une bande extérieure beaucoup plus épaisse qu'une autre bande touchant au fer (voir la microphotographie, planche hors texte).

Pour établir l'identité de leurs constituants, nous avons eu recours à l'analyse chimique. La fragilité de la bande extérieure et l'extrême adhérence de la partie touchant au fer nous ont permis de les séparer. Nous avons fabriqué au tour trois cylindres d'environ 10 millimètres de diamètre avec du

fer (80). Ces cylindres, après avoir subi un traitement d'une heure à 875° (dans le mélange suivant: 47 % d'aluminium en poudre non dégraissée, 47 % d'alumine et 6 % de sel ammoniac) furent soigneusement martelés sur une enclume très propre. En examinant au microscope, avant et après le martelage, une section de chaque barreau, nous avons constaté que la séparation opérée entre les deux bandes était très nette. Toutes les matières enlevées par le martelage furent soigneusement recueillies, pesées, puis attaquées par des acides en vue de l'analyse chimique.

Ces analyses ont été faites suivant différentes méthodes (81) afin de pouvoir vérifier les résultats. Nous avons trouvé :

Insoluble dans les acides: Al^2O^3	=	0,30 %
Fer	=	46,8
Aluminium	=	52,6
Total.....		99,7 %

(80) Un acier très doux de Pompey (Meurthe-et-Moselle), répondant aux pourcentages suivants :

C = 0,048	Mn = 0,378
Si = 0,004	P = 0,050
	S = 0,02

(81) Nous avons employé quatre méthodes différentes :

1° D'abord la méthode « Marguerite » pour le fer (méthode bien connue de réduction du fer par le zinc, dans une solution d'acide sulfurique et détermination volumétrique du fer par titration avec le permanganate de potasse). Cette méthode nous a accusé : 46,9, 46,8 et 46,8 % de fer.

2° La méthode de H. Rose par la séparation, à l'aide de la potasse, des hydrates de fer et d'aluminium (G. Chesneau, *Principes théoriques et pratiques d'analyse minérale*, Paris, 1912, p. 443) qui nous a donné : 46,6 % de fer et 52,5 % d'aluminium.

3° Le dosage de l'aluminium à l'état de phosphate après réduction du fer par l'hyposulfite de soude (Chesneau, p. 384) qui a indiqué

En théorie il faudrait : pour FeAl^2 — fer, 50,7 %, et aluminium, 49,3 % ; pour FeAl^3 — fer, 40,7 %, et aluminium, 59,3 %. Donc la bande extérieure est un mélange de FeAl^2 et FeAl^3 . Le composé FeAl^2 étant soluble dans FeAl^3 (voir page 26), on doit conclure qu'ils existent ensemble dans une solution solide de FeAl^2 dans FeAl^3 . Si l'on examine le diagramme d'équilibre (figure 4, page 28), on trouve que ce rapport de 46,8/52,6 entre le fer et l'aluminium accusés par l'analyse, indique une solution solide saturée de FeAl^2 dans FeAl^3 . *Donc nous concluons que la bande extérieure formée par la calorisation est une solution solide saturée du composé FeAl^2 dans le composé FeAl^3 (82).*

Il est plus difficile de vérifier l'identité du constituant qui compose la petite bande du côté du fer (83). D'après le dia-

pour l'aluminium 53,2 et 53,3 %. Ces résultats, quoique concordant entre eux, ne sont pas en accord avec les résultats des trois autres méthodes. En présence de tant de fer, on doit probablement opérer plusieurs précipitations successives pour éviter la présence du fer dans le phosphate d'aluminium précipité.

4° Nous avons pesé les deux oxydes Fe_2O_3 et Al_2O_3 précipités ensemble (Chesneau, p. 443). Des solutions contenant 0,200 de l'échantillon nous ont donné 0,334 et 0 gr. 331 d'oxydes, en moyenne 0 gr. 3325. En déduisant 46,8 % de fer (0 gr. 134), on trouve 0 gr. 1985 de Al_2O_3 , ce qui fait 52,6 % d'aluminium.

Le résidu insoluble dans les acides fut calciné. Ensuite il fut pesé, puis soumis à un traitement par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique concentré, sans perte de poids. Donc il n'y avait pas de silice. La couleur blanche du résidu, après ce traitement, dénote l'alumine. Cette alumine vient sans doute de la partie superficielle de la croûte.

(82) Le fait que la solution solide est saturée s'explique facilement (voir page 33).

(83) On ne peut pas appliquer l'analyse chimique pour identifier ce constituant. Quand la première bande a été enlevée, la surface du barreau n'est pas absolument lisse. On ne pourra donc pas enlever

gramme d'équilibre, on sait que ce constituant doit être soit le composé FeAl^2 , soit une solution solide de l'aluminium dans le fer. Or, on sait que toute combinaison chimique, trouvée dans des systèmes d'alliages entre deux métaux, est fragile, et que la plupart des alliages connus dans l'industrie pour leurs bonnes propriétés mécaniques, sont des solutions solides (84). Nous avons déjà dit que cette petite bande était très adhérente et non fragile, même après l'avoir martelée à froid. D'après ses propriétés mécaniques, on peut donc dire que ce constituant est une des solutions solides de l'aluminium dans le fer.

D'autres faits tendent à confirmer cette opinion. Lorsqu'on porte un échantillon calorisé à une haute température pour permettre la diffusion de l'aluminium dans le fer, on ne constate pas de nouveau constituant comme produit de la diffusion. La petite bande s'agrandit et c'est tout (voir p. 39). Or, le produit de la diffusion dans ce cas doit être une solution solide. En outre, une attaque très forte permet de voir au microscope que la structure de ce constituant est la même que celle de la ferrite en contact avec lui. Les bords des grains de ferrite continuent en entrant dans la petite bande d'alliage. On voit distinctement des grains qui sont à moitié dans la bande et à moitié au dehors, ce qui indique encore une solution solide.

Nous concluons que le constituant de la bande touchant au

un échantillon d'épaisseur régulière avec le tour. En outre, la deuxième bande est trop adhérente et trop mince pour pouvoir être enlevée seule.

(84) The Properties of Solide Solutions of Metals, F. C. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, 1916 (mai), Extraits dans la *Rev. de Mét.*, 1917, Extraits, p. 209.

fer, que l'on trouve dans les objets en fer calorisés, est une solution solide de l'aluminium dans le fer.

On doit observer que ces résultats confirment nos idées exprimées sur le mécanisme de la diffusion de l'aluminium dans le fer (voir, en particulier, page 32).

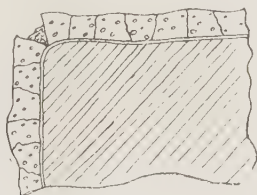
QUEL EST LE CONSTITUANT QUI PROTÈGE LE FER
CONTRE L'OXYDATION A HAUTE TEMPÉRATURE?

Est-ce la bande extérieure, ou la bande mince touchant au fer, qui protège le fer contre l'oxydation à haute température? Vues la porosité et l'extrême fragilité de la croûte extérieure, à côté de l'homogénéité, de l'épaisseur régulière, et de la ferme adhérence de la bande intérieure, il ne nous semble pas douteux que ce soit la bande mince de solution solide de l'aluminium dans le fer qui protège le fer contre l'oxydation à haute température.

Nous avons fait deux observations importantes qui confirment cette conclusion. D'abord nous avons souvent constaté, à l'aide du microscope, une zone brisée entre la croûte extérieure et la bande de solution solide touchant au fer. Ce fait peut être expliqué de la manière suivante: les coefficients de contraction du fer et de la solution solide de l'aluminium dans le fer semblent être plus grands que celui de la croûte contenant les composés FeAl^2 et FeAl^3 . Lorsque l'échantillon se refroidit, le fer et sa couche protectrice de solution solide de l'aluminium dans le fer semblent s'arracher de l'écorce constituée par la bande extérieure (85). En second lieu, nous

(85) C'est probablement pourquoi on peut enlever cette écorce aussi facilement.

avons observé toujours aux changements brusques de direction des surfaces traitées, des fossés, ou fissures (86), qui ne sont que partiellement remplis avec le constituant qui compose l'écorce (voir le croquis, figure 8). Même à ces endroits, la deuxième bande est toujours continue et d'épaisseur régulière. Ces deux causes de faiblesse mécanique, ajoutées à la grande fragilité de l'écorce, rendent la présence de crevasses inévitable. Très probablement l'oxygène peut pénétrer à travers cette écorce (87) et n'est arrêté que par la bande imperméable de solution solide de l'aluminium dans le fer.



Section d'un barreau calorisé montrant un coin

Figure 8

Pour établir le fait que la bande mince de solution solide des deux métaux résiste à l'oxydation à haute température, nous avons soumis la section polie d'un barreau calorisé à

(86) La formation de ces fissures s'explique par le fait que, dans les coins, le rapport de la surface du fer au volume de l'alliage formé est trop petit pour permettre à l'écorce de se former aussi vite qu'ailleurs.

(87) Il ne faut pas en conclure que l'écorce extérieure ne sert à rien. Elle joue un autre rôle, important aussi. Cette couche extérieure est un réservoir d'aluminium pour alimenter la couche intérieure de solution solide de l'aluminium dans le fer quand, à hautes températures, l'aluminium se diffuse dans le fer. Cependant, ses mauvaises propriétés mécaniques l'empêchent de bien remplir ce rôle.

l'attaque oxydante d'un bec Bunsen. La partie centrale de la section s'est couverte d'oxyde bleu, la bande extérieure est devenue un peu mate tandis que la bande de solution solide entre ces deux zones est inoxydée et d'un brillant d'argent (voir la microphotographie 2, planche hors texte). Donc c'est la bande mince de solution solide des deux métaux qui protège le fer contre l'oxydation à haute température.

Toutefois il faut rappeler que l'aluminium doit sa résistance contre l'oxydation à une couche protectrice très mince d'alumine formée à sa surface. Quand cette couche est détruite, l'aluminium s'oxyde fort rapidement. C'est probablement au même phénomène — la formation d'une couche protectrice — que les alliages aluminium-fer doivent leur grande résistance à l'oxydation à haute température (88).

VALEUR INDUSTRIELLE DE LA CALORISATION

La calorisation rend le fer très résistant contre l'oxydation à haute température. Malheureusement la couche extérieure formée par la calorisation présente des désavantages. Elle rouille dans l'air humide. Elle est cassante, poreuse, et peu adhérente. Elle donne une surface rugueuse comme celle du papier émeri. Son rôle se borne plutôt à alimenter une mince couche intérieure de solution solide de l'aluminium

(88) Voir les références: 47; 48 *a, b, d*; et 54. Lorsqu'on chauffe de l'aluminium métallique dans l'air, de l'oxygène seul est fixé jusqu'à 800° mais au-dessus de cette température, il y a en même temps fixation d'azote (M. Kohn-Abrest, *C. R.*, 1910, 150, p. 918). Cependant, après un chauffage prolongé dans l'air, l'oxygène déplace l'azote donnant, finalement, de l'alumine. Pour une protection possible accordée à l'aluminium par la formation superficielle des azotures, voir: M. David Wolk, « Contribution à l'étude de l'azoture d'aluminium », Thèse de doctorat à la Faculté des Sciences de Nancy, 1910, p. 36.

dans le fer que l'on est amené à croire la vraie protectrice du fer. Mais même dans ce rôle elle est d'une efficacité douteuse à cause de ses mauvaises propriétés mécaniques. Donc les faiblesses des objets calorisés viennent pour la plupart de cette couche extérieure.

Comme procédé industriel, la calorisation offre un grand avantage: elle peut être opérée très simplement. Mais elle possède aussi des limitations sérieuses. Elle consomme beaucoup d'aluminium pour former une croûte de mauvaise qualité, mais de haute teneur en aluminium. Les objets ne peuvent pas être travaillés à froid après traitement, donc il faut leur donner une forme définitive avant de les caloriser. La régénération du mélange employé est coûteuse. Enfin, son champ d'application est forcément limité à de petites pièces.

EN RÉSUMÉ: Dans la première partie de ce chapitre, après avoir donné l'historique du développement de la calorisation, nous avons montré la nécessité d'une étude théorique du procédé. Ensuite nos essais de calorisation ont été décrits. Nous sommes arrivés à connaître le meilleur mélange à employer, le rôle des divers constituants du mélange, quelques propriétés mécaniques des objets calorisés, les constituants des alliages fer-aluminium développés par la calorisation, et le constituant qui protège le fer contre l'oxydation à haute température. Enfin nous avons brièvement examiné la calorisation au point de vue industriel.

DEUXIÈME PARTIE

AUTRES MÉTHODES POUR RECOUVRIR LE FER AVEC L'ALUMINIUM

En dehors de la calorisation, il existe trois autres procédés pour recouvrir le fer avec l'aluminium : aluminage, ou métallisation par le procédé Schoop ; le « Dip Process » ; et la peinture avec de la poudre d'aluminium. Aucun de ces procédés n'implique une diffusion sensible de l'aluminium dans le fer.

a) L'aluminage est une application spéciale du procédé Schoop (89). Il consiste à faire projeter sur l'objet à traiter de l'aluminium fondu et à l'état de pluie très fine, par un fort courant gazeux. Cette action s'accomplit dans un « pistolet ». Un fil d'aluminium est fondu dans le courant gazeux au moyen d'un brûleur, ou par contact avec un autre fil du même genre dans lequel passe un courant électrique.

La couche d'aluminium obtenue ainsi sur le fer, ne semble pas être efficace pour le protéger contre l'oxydation à hautes températures. Suivant M. Guilbert (90), ce recouvrement est toujours poreux. Dans certains cas on peut rendre cette couche imperméable par un traitement thermique, soit dans un four, soit au moyen d'un chalumeau. Mais, suivant M. Léon Guillet (54), cette couche pèle à 800°. Même si, au moyen

(89) a) M. Bernard, *Rev. de Mét.*, 1913, Mémoires, p. 1377-1382.

b) M. Guérin, *Rev. de Mét.*, 1921, Mémoires, p. 577-585.

(90) Quelques observations sur les procédés de métallisation Schoop et sur les progrès récents de ces procédés, *Rev. de Mét.*, 1923, Mémoires, p. 352-357.

d'un traitement thermique, on pouvait arriver à faire diffuser la couche superficielle d'aluminium dans le fer avec formation d'alliages, le procédé serait peu commode à appliquer, car il demanderait trois opérations successives: décapage, application de l'aluminium, et ensuite, traitement au four.

b) Le « Dip Process », procédé peu répandu, correspond dans le cas de l'aluminium, à la galvanisation à chaud dans le cas du zinc. Pour recouvrir les objets en fer d'une couche d'aluminium, on les plonge dans un bain d'aluminium fondu. Mais cette couche est très délicate et la protection qu'elle fournit semble être inférieure (47) à celle obtenue par la calorisation.

c) Le procédé de peinture avec la poudre d'aluminium n'a pour but que la protection et l'ornementation du fer à la température ordinaire. Il n'y a aucune formation d'alliage: la poudre est tout simplement collée en place à l'aide d'une substance organique.

CHAPITRE III

Quelques méthodes nouvelles pour recouvrir le fer avec des alliages aluminium-fer

Dans le but de trouver un nouveau procédé efficace pour recouvrir le fer par l'aluminium, nous avons d'abord imaginé de nouvelles méthodes pour accomplir ce recouvrement, puis nous avons choisi parmi ces méthodes celle qui semblait avoir les plus grandes chances de succès.

LES MÉTHODES IMAGINÉES

Il nous semble que l'on pourrait accomplir le recouvrement du fer par des alliages aluminium-fer au moyen de cinq méthodes autres que celles déjà connues (91), à savoir :

1° Déposer électrolytiquement l'aluminium d'un composé d'aluminium, dissous dans un bain de sels fondus, sur le fer. La température serait assez haute (800 à 950°) pour permettre la diffusion de l'aluminium dans le fer. Il faut distinguer entre ce procédé et la déposition ordinaire (impossible pour l'aluminium) des autres métaux d'une solution aqueuse de leurs sels.

(91) Pour une énumération des procédés connus, voir page 68.

2° Chauffer un bain d'aluminium fondu à 850° et plonger les objets à recouvrir dans ce bain assez longtemps pour permettre à l'aluminium de se diffuser dans le métal de l'objet.

3° Peindre le fer avec un mélange de $\text{Al} + \text{Fe}^2\text{O}^3$, laisser sécher et l'enflammer avec un peu de magnésium métallique. Cela formerait un recouvrement de $\text{Fe} + \text{Al}^2\text{O}^3$ et, si l'aluminium est en excès, d'aluminium aussi.

4° Mettre le métal à traiter dans la vapeur d'aluminium.

5° Volatiliser un des sels volatils d'aluminium, le chlorure par exemple, et faire déposer l'aluminium sur le fer à une température assez élevée pour permettre sa diffusion dans le fer. Un procédé analogue en partie est la cémentation ordinaire du fer ou de l'acier avec le gaz CO .

1° Dépôt électrolytique dans un bain de sels fondus

Dans une des premières applications du procédé Minet, pour obtenir l'aluminium de l'alumine dans un bain de sels fondus, on employa une cuve en fonte (92). Pour protéger l'intérieur de la cuve contre l'action corrosive des sels fondus, on la recouvrit d'une mince couche d'aluminium en dirigeant sur les parois de la cuve 5 % du courant total.

« Mais les parois se détruisaient rapidement sous l'influence du foyer extérieur et *par formation d'un alliage de fer plus fusible que la fonte*. Aussi Minet (93) modifia-t-il son four... »

W. Borchers (94) en parlant des premiers efforts faits

(92) Moissan, *Traité de chimie minérale*, Paris, 1904, tome IV, p. 5.

(93) *C. R.*, 1891, 112, p. 251.

(94) *Traité d'électrometallurgie*, traduction par le docteur L. Gautier, Paris, 1896, p. 132.

pour extraire l'aluminium de l'alumine dans un bain de chlorures en fusion, dit :

« H. Saint-Claire Deville (95) mentionne aussi les conditions à réaliser *pour recouvrir*, à l'aide de son procédé électrolytique, *d'un dépôt d'aluminium les objets en métal*, en cuivre notamment. »

Il nous semble que, en mettant les objets en fer à traiter comme cathodes dans un bain de cryolite fondue, on pourrait arriver à faire diffuser l'aluminium dans le fer en même temps qu'on extrait l'aluminium de l'alumine. Par cette adaptation de la méthode moderne (96) pour produire l'aluminium, on pourrait combiner les deux procédés et ainsi faire recouvrir les objets à beaucoup meilleur marché qu'en produisant l'aluminium d'abord, puis en le faisant diffuser dans le métal à protéger par un deuxième procédé.

*2° Diffusion de l'aluminium dans le fer dans un bain
d'aluminium fondu*

Il faut distinguer entre cette idée et le « Dip Process », dans lequel le métal à traiter est plongé dans un bain d'aluminium fondu et presque immédiatement retiré, comme dans la galvanisation à chaud. Ici on laisse l'objet dans le bain, chauffé à une température plus élevée (850° par exemple, point de fusion de l'aluminium, 658°), afin que l'aluminium puisse se diffuser dans le métal de l'objet. Après notre examen

(95) Voir *De l'Aluminium*, Paris, 1859, p. 95.

(96) a) *Aluminium, fabrication etc.*, Paris, 1923, M. Pattinson, traduit de l'anglais par M. Champsauer.

b) *L'Aluminium, sa fabrication, ses procédés, ses alliages*, M. Léon Guillet, *Rev. de Mét.*, 1921, Mémoires, p. 461-526.

du diagramme d'équilibre des alliages fer-aluminium (page 28), les conditions ne paraissent pas être très favorables. C'est le fer, plutôt, qui se diffusera dans l'aluminium fondu (97).

*3° Peindre l'objet à traiter avec un mélange d'aluminium
et d'oxyde de fer*

Cette idée est une application de l'aluminothermie. On sait que, dans des conditions favorables, un mélange d'aluminium et d'oxyde ferrique peut être enflammé avec un peu de magnésium métallique brûlant. L'aluminium prend l'oxygène de l'oxyde ferrique laissant comme produits de la réaction, du fer métallique fondu et de l'alumine. L'alumine surnage dans le bain, et le fer reste au fond.

Maintenant, supposons que nous mettions un excès d'aluminium dans notre mélange. On obtiendrait, par la réaction, un alliage d'aluminium et de fer, de l'alumine, plus de l'aluminium. On sait déjà peindre le fer avec l'aluminium. Ne pourrait-on pas appliquer notre mélange de la même manière? Après séchage, nous enflammerions cette couche de mélange pour obtenir l'alliage voulu à la surface de la pièce.

Il y aurait des difficultés à envisager. D'abord, est-ce que la réaction se propagerait dans une couche aussi mince? La chaleur serait perdue rapidement par rayonnement et, probablement, la réaction s'arrêterait dès son commencement. Ensuite, l'alliage formé, refroidira-t-il assez rapidement pour éviter qu'il ne coule de la pièce à l'état liquide? Est-ce qu'un tel revêtement serait adhérent, même si l'on pouvait l'obtenir?

(97) Voir les résultats d'un essai fait pour recouvrir le fer par cette méthode, p. 38.

Du moins peut-on dire qu'on n'a pas encore démontré que ce résultat soit impossible à réaliser.

4° *Mettre le métal à traiter dans la vapeur d'aluminium*

Des objets en fer, baignés par de la vapeur d'aluminium, doivent être recouverts d'un alliage d'aluminium et de fer. Même si l'on pouvait envoyer une atmosphère saturée de vapeurs d'aluminium sur les objets à une température inférieure à celle des vapeurs, l'aluminium se déposerait sur les objets.

Le problème ici serait d'obtenir des vapeurs d'aluminium à une température assez basse pour que l'on puisse l'employer dans la pratique. Suivant H. C. Greenwood (98), la vapeur d'aluminium exerce la pression d'une atmosphère à 1.800°. Mais pourrait-on obtenir de la vapeur d'aluminium à des températures plus basses?

M. Demarçay (99) constata, le premier, que des métaux chauffés dans le vide se volatilisent à des températures beaucoup plus basses que sous la pression atmosphérique. M. Kohn-Abrest (100) trouva que dans le vide, l'aluminium commence à se volatiliser déjà à 1.100°. Cependant, l'emploi du vide n'est pas du tout pratique.

Sous la pression ordinaire, l'aluminium doit exercer au moins une tension de vapeur au-dessous de son point d'ébullition. Nous n'avons qu'une analogie pour nous guider concer-

(98) *Zeit. für Electrochemie*, 18, p. 319.

(99) Sur la vaporisation des métaux dans le vide, *C. R.*, 1882, p. 183-185.

(100) Action de la chaleur sur l'aluminium dans le vide, *C. R.*, 1910, 150, p. 169.

nant la température nécessaire pour avoir une tension de vapeur appréciable. H. C. Greenwood (98) trouva que le point d'ébullition du cuivre était 2.310° . Cependant il faut aller jusqu'à 1.980° pour que la vapeur du cuivre exerce une tension de 100 millimètres de mercure (101). Donc l'obtention d'une forte tension de la vapeur d'aluminium à des températures basses sous la pression atmosphérique ne paraît pas probable (102).

(101) *Proceedings Royal Soc.*, Londres, 83 A, p. 486.

(102) Trouton (*Philosophical Magazine*, 5^e série, 1884, 18, p. 54) a établi expérimentalement que le rapport entre la chaleur de vaporisation par molécule (L) d'une substance et la température absolue (T) est presque constant :

$$\frac{L}{T} = C^{te} \quad (1).$$

C'est la relation bien connue sous le nom de « Règle empirique de Trouton ».

Pour deux systèmes à la même pression (P_1),

$$\frac{L_1}{T_1} = \frac{L_2}{T_2} \text{ ou } \frac{L_1}{L_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2)$$

et à une autre pression (P_2),

$$\frac{L_1}{T_1'} = \frac{L_2}{T_2'} \text{ ou } \frac{L_1}{L_2} = \frac{T_1'}{T_2'} \quad (3)$$

Donc, si L_1 et L_2 ne varient pas,

$$(2) = (3), C^{te} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_1'}{T_2'}$$

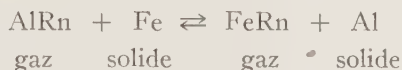
Cette relation nous permet de déduire les tensions de vapeur d'un métal A connaissant la courbe des tensions de vapeur d'un autre métal B et le point d'ébullition du métal A.

D'après cette formule, il faudrait aller à 1540° avant que la vapeur d'aluminium exerce la pression de 100 m/m de mercure.

Peut-être peut-on volatiliser l'aluminium dans l'arc électrique. On a signalé, tout récemment, l'usage de l'arc électrique comme moyen de volatiliser les métaux, en prenant comme anode le métal à volatiliser (103).

5° *Volatiliser un sel volatil d'aluminium et ensuite faire déposer l'aluminium sur le métal à recouvrir au moyen d'une réaction chimique.*

Choisissons un radical négatif Rn qui forme avec l'aluminium et le fer des sels volatils AlRn et FeRn. On peut choisir ce radical de manière à ce que, à une certaine température, et sous la pression ordinaire, une réaction telle que la suivante ait lieu :



Si l'on envoie dans ces conditions le sel volatil AlRn sur le fer, la réaction se produira en déposant de l'aluminium et en prenant à sa place du fer pour former le sel volatil FeRn. De plus, si la température est assez élevée, il y aurait aussi diffusion de cet aluminium déposé, dans le fer. On obtiendrait ainsi un recouvrement du fer par un alliage fer-aluminium.

Si, par hasard, la réaction était réversible à des températures plus basses, on pourrait faire marcher la réaction dans l'autre sens et obtenir de cette façon un moyen de changer en AlRn le sel FeRn formé. Dans ce cas, le radical négatif Rn jouerait seulement le rôle d'agent de transport.

(103) Methode of Depositing Metal by the Electric Arc, E. H. Jones, Canad. Pat. 226019, *Off. Rec.* 1922, 50, p. 3276-3277.

CONCLUSION

Parmi ces cinq nouvelles méthodes, il nous a semblé que la dernière aurait la plus grande chance de succès. En outre, un procédé qui emploie les gaz pour transporter et déposer les métaux, doit avoir une grande valeur industrielle. C'est cette méthode que nous avons essayé de développer par des recherches que nous exposerons dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV

UN NOUVEAU PROCÉDÉ pour recouvrir le fer par l'aluminium

Nous verrons dans ce chapitre :

- 1° Le développement du nouveau procédé ;
- 2° Une étude de la réaction chimique entre le fer et le chlorure d'aluminium à l'état gazeux ;
- 3° Les expériences réalisées pour étudier le procédé et ses effets ; et enfin,
- 4° La valeur industrielle du nouveau procédé.

PREMIÈRE PARTIE

DÉVELOPPEMENT DU PROCÉDÉ

Au cours de quelques essais de calorisation faits à 925°, nous avons constaté que certaines parties de la surface des barreaux qui n'étaient pas en contact intime avec le mélange paraissaient, après traitement, parfois d'une couleur gris foncé, et mate comme le fer ordinaire, d'autres fois brillantes comme le fer bien décapé. En soumettant les barreaux à des essais de résistance à l'oxydation à haute température, ces parties lisses et brillantes se sont oxydées facilement, ou bien

ont montré une très grande résistance à l'oxydation. En retraçant l'histoire de chaque barreau, nous constatâmes que tout barreau traité *a)* dans un mélange contenant du chlorhydrate d'ammoniaque, ou *b)* dans un mélange quelconque, mais dans une atmosphère d'hydrogène, était brillant aux endroits qui ne s'étaient pas trouvés en contact physique avec le mélange. D'autre part, nous observâmes que les endroits brillants des barreaux traités dans un mélange contenant du chlorhydrate d'ammoniaque résistaient à l'oxydation à haute température, tandis que les points brillants des barreaux traités dans des mélanges ne contenant pas de sel ammoniaque ne résistaient pas à l'oxydation aux températures élevées.

Ces observations nous amenèrent à penser que les gaz résultant de la décomposition du sel ammoniaque pouvaient bien jouer un rôle chimique important, autre que celui de décapage du fer.

Pour essayer de définir ce rôle, nous avons fait l'expérience suivante: La chambre de réaction d'un tube en fer, semblable à ceux que nous avons employés pour nos essais de calorisation, fut divisée en deux sections par une cloison d'amiante. Dans la demi-chambre intérieure, nous plaçâmes trois barreaux de fer seuls, sans mélange, puis dans la chambre extérieure fut mis un mélange de 48 % d'aluminium en poudre non dégraissée, de 48 % d'alumine et de 4 % de chlorhydrate d'ammoniaque. *De cette façon les barreaux de fer seraient baignés par les gaz, sans se trouver en contact physique avec le mélange générant les gaz.* Nous avons alors opéré exactement comme pour un essai de calorisation fait avec passage d'hydrogène à 925° pendant une heure (voir page 49).

Après ce traitement, les barreaux apparaissent brillants comme de l'argent. Tout détail de la surface primitive est

fidèlement reproduit sur la surface nouvelle. L'examen d'une section au microscope montre une bande, d'épaisseur très régulière, autour des barreaux. Nous coupons un barreau en deux longitudinalement et, après polissage, nous chauffons une des moitiés du barreau au bec Bunsen jusqu'à formation de l'oxyde bleu à la surface du fer non traité au centre de l'échantillon. Nous constatons que la partie extérieure du barreau n'est pas oxydée. Tout autour du centre bleu de la section polie, on voit une bande régulière d'un brillant d'argent (voir la microphotographie 4, planche hors texte). Nous avons donc obtenu, au moyen de gaz, une couche protectrice à la surface du fer.

Quel est le gaz qui a formé cette couche protectrice?

Pour résoudre cette question, nous avons cherché à établir, par des essais éliminatoires, quels sont les constituants indispensables du mélange, et les conditions dans lesquelles il faut opérer.

ESSAIS ÉLIMINATOIRES

Lorsque nous avons obtenu la couche protectrice, nous avions en présence: du fer, de l'aluminium en poudre non dégraissée, de l'alumine, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène. Nous avons fait des essais en combinant ces matières pour obtenir des mélanges divers, puis en employant chacune d'elles séparément.

Mode opératoire

On met un tube en porcelaine dans le four électrique du système montré par la figure 6, page 51. Dans le tube en porcelaine, on place deux nacelles en porcelaine de manière à ce qu'elles ne se touchent pas. Dans l'une des nacelles on

met les barreaux (104) à traiter; dans l'autre on place le mélange voulu. Ces deux nacelles sont isolées dans le tube par deux bouchons d'amiante. A chaque extrémité du tube de porcelaine, on fait entrer un tube en quartz à travers un bouchon en caoutchouc. Ces deux tubes servent à l'entrée de l'hydrogène et à la sortie des gaz provenant de la réaction. Le tube d'entrée est relié au système générateur des gaz voulus, tandis que le tube de sortie conduit à la série de flacons semblables à ceux de nos essais de calorisation. On place le couple thermo-électrique entre le tube de réaction et les parois du four, à égale distance des deux extrémités. Quand tout est prêt, on chasse l'air avec l'hydrogène, puis on chauffe le four tout en laissant passer très lentement un courant d'hydrogène. Après une heure de traitement à 925° , on laisse le four refroidir, on arrête le courant d'hydrogène et on sort les nacelles.

Les résultats

Les essais faits sans aluminium ou sans chlorhydrate d'ammoniaque ne nous ont pas donné la couche que nous désirions. Chaque fois que l'aluminium était présent avec du chlorhydrate d'ammoniaque, nous avons trouvé une couche semblable à celle du premier essai. Ni la présence de l'hydrogène, ni celle de l'alumine ne sont nécessaires.

Influence de l'aluminium. — L'aluminium seul en poudre ou en grains, ou bien l'aluminium dans l'hydrogène, ne nous ont pas donné de couche. Les essais faits dans l'hydrogène

(104) Les barreaux étaient du même acier, très doux (0,03 % de carbone), dont nous nous sommes servis pour les essais de calorisation. Pour l'analyse chimique, voir page 47,

ont montré une décarburation (105) des parties superficielles des barreaux, mais c'est tout. Donc on peut conclure que la formation de la couche protectrice n'est due ni aux gaz provenant des matières grasses de la poudre d'aluminium qui transporteraient le métal, ni à la volatilisation ordinaire de l'aluminium et son transport à l'état de vapeur.

Influence de l'alumine. — L'alumine seule calcinée n'a rien donné non plus. Les barreaux étaient oxydés un peu, mais au microscope on ne constatait aucun changement de structure sur les bords. Dans l'hydrogène on obtient des barreaux brillants, mais cet aspect n'est dû qu'à un décapage et une décarburation superficiels. L'alumine, plus l'aluminium, plus l'hydrogène donnent le même résultat.

Influence de l'hydrogène. — L'hydrogène décape les barreaux et prend le carbone des parties superficielles. Au microscope on ne voit plus de perlite au bord, tandis qu'au centre des pièces se trouve toujours la structure d'un acier extradoux avec de toutes petites plages de perlite entre les grains de ferrite.

Influence du chlorhydrate d'ammoniac. — Le chlorhydrate d'ammoniac seul agit sur le fer de façon différente suivant la température à laquelle on fait l'expérience. Après un essai à 800° pendant une heure, les barreaux étaient, au début, recouverts de petits cristaux brillants d'apparence métallique, ressemblant à de la poudre d'aluminium. Mais ces

(105) Pour l'action décarburente de l'hydrogène sur les aciers à 950°, voir: Campbell, Ross et Fink, *Journ. Iron and Steel Inst.*, 1923 (septembre), Extrait dans la *Rev. de Mét.*, 1924, Extraits, p. 3.

barreaux noircissaient rapidement à l'air, et se trouvaient rouillés au bout de quelques heures. Au microscope on constatait, au bord, une sorte d'eutectique dans une bande semi-continue colorée en brun foncé par une attaque à l'acide picrique. Ensuite apparaissaient des plages du même constituant jusqu'à une profondeur de 0 m/m 10. Après cette zone, se trouvait une autre zone dans laquelle on pouvait voir de petites aiguilles sans orientation particulière. La profondeur totale affectée était de 0 m/m 30. D'après cette structure caractéristique, nous avons pu conclure à une nitrification (106) superficielle des barreaux par l'azote provenant de la dissociation de l'ammoniaque qui se trouvait dans le sel ammoniac.

Les barreaux sont bien différents après un traitement d'une

(106) Il a été observé depuis longtemps que le fer chauffé dans un courant de gaz ammoniac absorbe de l'azote. Vue l'influence de l'azote sur les propriétés mécaniques de l'acier, la question de la nitrification du fer a reçu l'attention de plusieurs expérimentateurs.

Voir :

- a) Allen, *Journ. Iron and Steel Inst.*, 1880, 1, p. 189.
- b) H. Thorlander, *Stahl und Eisen*, 1889, p. 115.
- c) H. Braune, *Rev. de Mét.*, 1905, Mémoire, p. 500.
- d) H. Braune, *Stahl und Eisen*, 1906, p. 1357.
- e) Andrew, *Journ. Iron and Steel Inst.*, 1909, p. 1.
- f) N. P. Tchijevski, *Rev. de la Soc. Russe de Mét.*, 1913, 1, p. 127-139, Extrait dans la *Rev. de Mét.*, 1914, Extraits, p. 617.
- g) B. Strauss, *Stahl und Eisen*, 1914, 50, p. 1816-1819.
- h) B. Strauss, *Iron Age*, 1918, 97, p. 432.
- i) J. Jordan et E. Swindells, *Chem. and Met. Eng.*, 1922, 27, p. 170.
- j) C. B. Sawyer, *Min. and Met.*, 1923, 4, p. 356.
- k) M. Benson, *Journ. Iron and Steel Inst.*, 1922 (septembre), Extrait dans la *Rev. de Mét.*, 1923, Extraits, p. 247.
- l) M. Fry, *Stahl und Eisen*, 1923 (octobre), Extrait dans la *Rev. de Mét.*, 1923, Extraits (octobre).

heure à 925° . A l'œil nu ils paraissaient décapés et un peu rongés. A l'air ils se sont couverts rapidement de petites gouttelettes d'eau. Ces gouttelettes, au début, étaient claires et incolores, mais elles sont vite devenues jaune; la rouille était le résultat final. Ces gouttelettes font passer le tournesol du bleu au rouge. Au microscope nous n'avons pas constaté de structure anormale: pas de nitrification, pas de couche protectrice. Sans doute, un peu de chlorure ferreux condensé dans des cavités minuscules a absorbé la vapeur d'eau de l'air.

Influence du gaz ammoniac. — Nous avons fait un essai dans le gaz ammoniac en chauffant pendant une heure à 825° , et un autre essai de même durée, mais à 925° . Dans les deux cas nous avons mis de la poudre d'aluminium, plus de l'alumine, dans une des nacelles et nous avons envoyé du gaz ammoniac (107), au lieu d'hydrogène, dans le tube à réaction.

Au microscope on ne voit aucune structure anormale dans les barreaux traités à 925° . Toutefois, dans les barreaux traités à 825° , on distingue une structure semblable à celle déjà trouvée dans les échantillons ayant subi un traitement dans le sel ammoniac, mais ici tous les constituants sont mieux développés (voir les microphotographies numéros 5 et 19, planche hors texte). L'existence d'une température limite à laquelle le fer n'absorbe plus l'azote du gaz ammoniac, a été déjà observée par Strauss (106-g).

Une attaque oxydante, au bec Bunsen, de la section polie du barreau traité à 825° , a fait paraître au microscope des

(107) Le gaz ammoniac était généré en chauffant ensemble un mélange de chaux vive et de sel ammoniac pur. Les gaz étaient séchés en passant dans une tour remplie de chaux vive.

plages d'un bleu très clair sur un fond violet et rouge. Ces plages bleu clair correspondent exactement aux plages de l'eutectique que l'on voit après l'attaque à l'acide picrique. Puisque la couleur bleue paraît à la surface du fer à une température plus élevée que le violet ou le rouge, nous concluons, comme B. Strauss (106-g), que le fer nitrifié est plus facilement oxydable que le fer non traité (108).

Donc le gaz ammoniacque n'a pas donné la couche protectrice obtenue lors de notre premier essai : au contraire, à 825° du moins, il a opéré une nitrification du fer rendant nos barreaux encore plus facilement oxydables à haute température qu'avant le traitement.

Influence du gaz chlorhydrique. — Le gaz chlorhydrique sec envoyé dans la chambre à réaction, où se trouvaient une nacelle contenant de l'aluminium en poudre plus de l'alumine, nous a accusé une bande entourant les barreaux de fer, semblable à celle du premier essai. Il y a une précaution à prendre : le courant de HCl doit être lent. Sans cette précaution, on ne trouve pas de bande du tout, et les barreaux attirent la vapeur d'eau de l'atmosphère et se rouillent très rapidement.

Puisque l'hydrogène seul ne forme pas la couche protectrice, on doit conclure à une action du chlore. Les faits indiquent aussi que c'est probablement le chlorure d'aluminium qui agit sur le fer pour former la couche protectrice.

(108) Pour vérifier ce fait, nous avons chauffé ensemble, au contact de l'air, deux barreaux, l'un nitrifié, et l'autre non traité. Le barreau ayant subi le traitement dans un courant de gaz ammoniacque à 825° s'était recouvert, très rapidement, d'une couche épaisse d'oxyde. Le barreau non traité s'oxydait aussi mais plus lentement que l'autre.

Influence du chlorure d'aluminium. — Pour établir l'effet du chlorure d'aluminium seul, nous avons fait des essais à 925° avec un mélange d'aluminium en poudre, d'alumine et du premier essai. Chauffés dans l'air à 900°, les barreaux montrent toujours au microscope une bande semblable à celle du premier essai. Chauffés dans l'air à 900°, les barreaux résistent contre l'oxydation, tout à fait comme ceux du premier essai.

Si l'on ne prend pas la précaution de chasser tout l'air de la chambre à réaction avec l'hydrogène sec avant de commencer l'essai, il y a toujours une oxydation de l'aluminium. On trouve, dans la chambre, de l'alumine en poudre très finement divisée, mais la couche protectrice se forme tout de même. On peut donner une explication très simple de ce phénomène. Le chlorure d'aluminium, en se volatilisant à 183° (109), chasse la plupart de l'air de l'appareil. L'oxygène et la vapeur d'eau de l'air restant dans l'appareil forment de l'alumine avec le chlorure d'aluminium et l'aluminium métallique. Lorsque l'eau réagit avec le chlorure d'aluminium pour former de l'alumine, le gaz chlorhydrique est dégagé. Mais ce gaz réagit avec l'aluminium en donnant du chlorure d'aluminium et de l'hydrogène (110). Donc le résultat final est

(109) H. Erdmann, *Traité de chimie minérale*, Paris, 1914, tome II, Métaux, p. 128.

(110) La réaction entre l'aluminium et le gaz chlorhydrique s'amorce assez difficilement, mais une fois commencée, elle continue d'elle-même à la température ordinaire sans aucune source extérieure de chaleur. Toutefois il semble suffisant de chauffer le métal à 300° pour amorcer la réaction.

Voir à ce sujet :

a) Nilson et Peterson, *Zeit. ph. Chem.*, 1887, 1, p. 459.

l'oxydation d'une quantité d'aluminium métallique proportionnelle à la quantité d'oxygène présent dans l'air non chassé de l'appareil. Le chlorure d'aluminium reste pour accomplir son œuvre sur le fer.

CONCLUSION

D'après les résultats de cette série d'essais éliminatoires, on voit que *c'est le chlorure d'aluminium à l'état gazeux qui forme à la surface du fer une couche protectrice* lorsqu'on fait réagir ce sel sur le fer à une température de 925° hors contact de l'air.

NATURE DE CETTE COUCHE PROTECTRICE

Pour identifier la couche protectrice formée à la surface du fer par le chlorure d'aluminium, nous avons employé diverses méthodes. D'abord, l'analyse chimique qualitative nous a montré la présence d'aluminium et l'absence d'azote (111). L'analyse quantitative nous a accusé une teneur moyenne de 3,2 % d'aluminium dans une couche extérieure d'un demi-millimètre de profondeur (112). Ce résultat indique une teneur

b) Escales, Stockhausen et Gattermann, *Ber. chem. Ges.*, 1897, 30, p. 1314.

c) E. Kohn-Abrest, *Bul. Soc. Ch.*, 1900, 4^e série, 5, p. 768.

(111) On ne trouve pas d'azote, même dans la couche formée à la surface des barreaux traités dans le sel ammoniac en présence d'aluminium. Toutefois de très petites quantités d'azote auraient pu échapper à l'analyse. La couche est très mince, donc il est difficile d'obtenir un échantillon assez grand pour faire une analyse très précise. Nous avons analysé des échantillons enlevés au tour, et des échantillons enlevés à la lime.

(112) Des cylindres de fer de 11 millimètres de diamètre et 10 cen-

en aluminium assez élevée dans la mince couche protectrice, qui mesurait au microscope 0 m/m 04 de profondeur. Puisque la couche superficielle était trop dure pour être de l'aluminium pur, nous devions nous trouver en présence d'un alliage aluminium-fer.

Au microscope, nous avons déjà constaté la grande ressemblance de cette couche avec la solution solide de l'aluminium dans le fer, étudiée pendant nos essais de calorisation (voir page 63). Les réactifs d'attaque donnaient les mêmes résultats et la structure paraissait être la même dans les deux cas. Pour résoudre cette question, nous avons fait l'expérience suivante: entre deux barreaux de fer (113), nous avons mis de l'amiante purifié, puis nous avons lié les deux barreaux ensemble au moyen d'un fil de fer pur (114). Ce paquet fut calorisé pendant une heure à 925° dans un mélange d'aluminium en poudre et d'alumine, à poids égaux, et de 6 % de sel ammoniac. Après traitement, le fil de fer fut rompu pour ouvrir le paquet. Les barreaux étaient calorisés comme d'habitude à l'extérieur, mais là où l'amiante avait empêché le contact du mélange avec les barreaux, se trouvait une surface d'un brillant d'argent, de couleur blanche, un peu jaunâtre, tout à fait pareille à la surface des barreaux traités

timètres de long, furent faits au tour. Chaque cylindre était, donc, centré avant d'être traité. Après traitement on les a soigneusement ajustés dans le tour pour pouvoir enlever une épaisseur régulière du métal. Les cylindres étaient faits d'un acier doux répondant à l'analyse suivante:

C = 0,048 %	Mn = 0,378 %
Si = 0,004 %	P = 0,050 %
S = 0,021 %	

(113) D'acier extra-doux dont l'analyse a été donnée, page 47.

(114) Fil de claveçin.

dans le chlorure d'aluminium. Les gaz ont pénétré là où le mélange n'a pas pu entrer en contact avec les barreaux. Donc, sur le même échantillon, nous avons formé les deux types de recouvrement.

L'examen au microscope fut décisif. La deuxième bande touchant au fer, produite par la calorisation (voir page 55) était continuée par la bande formée par les gaz. *Donc le constituant du système des alliages aluminium-fer, qui est développé par le traitement au chlorure d'aluminium, est le même que celui de la couche intérieure du fer calorisé, une solution solide de l'aluminium dans le fer.*

COMMENT CETTE COUCHE S'EST-ELLE PRODUITE?

Cette couche a pu se produire de deux (115) façons différentes :

1° Ou l'aluminium a été volatilisé et transporté sur la surface du fer à l'état de vapeur ;

(115) On pense tout naturellement à deux autres possibilités : la formation d'un sous-chlorure qui serait décomposé en aluminium et en chlorure normal par contact avec le fer ; ou bien le transport de l'aluminium comme chlorure d'aluminium avec déplacement subséquent de l'aluminium de ce sel par l'hydrogène. Mais on peut les éliminer de suite. D'abord le premier cas ne semble pas admissible, puisque nous avons obtenu la couche en traitant le fer avec le chlorure d'aluminium normal seul dans une atmosphère d'hydrogène, sans la présence d'aluminium métallique. Donc un sous-chlorure n'a pu se former que par décomposition du chlorure normal, AlCl_3 . Mais, d'après les travaux de Nilsen et Peterson (*Zeit. ph. Chem.*, 1884, 1, p. 459 ; *An. Ch. Ph.*, 6^e série, 1890, 19, p. 145, et 1887, 4, p. 206), sa formule est $\text{Al}^{2/3}\text{Cl}$ jusqu'à 400°, et AlCl_3 entre 800° et 1300°. Les travaux de Nilsen et Peterson ont été confirmés par Friedel et Crafts (*C. R.*, 1888, 106, p. 1764 ; *An. Ch. Ph.*, 6^e série, 1890, 19, p. 171).

2° Ou bien le chlorure d'aluminium agit sur le fer au moyen d'une réaction chimique, dans laquelle un chlorure de fer est formé et l'aluminium est déposé.

Volatilisation de l'aluminium. — L'aluminium est un métal très difficilement volatilisable. Nous avons déjà examiné cette question à propos de la possibilité d'obtenir des vapeurs d'aluminium pour former un alliage à la surface du fer (page 75). La remarque suivante avait été faite: l'aluminium ne peut être volatilisé à la pression ordinaire qu'à des températures beaucoup plus hautes que celles dont nous nous servons. Mais il n'est pas impossible que la présence d'un peu de chlorure d'aluminium rende le métal pratiquement volatil à de plus basses températures (116).

D'autre part, nos essais n'indiquent pas que l'aluminium ait été transporté à l'état de vapeur. Le chlorure d'aluminium

La couche n'était donc pas obtenue au moyen d'un sous-chlorure d'aluminium.

Le deuxième cas de déplacement de l'aluminium de son chlorure par l'hydrogène n'est pas admissible non plus. En premier lieu nous avons formé la couche à la surface du fer en le traitant dans le chlorure d'aluminium en présence de l'aluminium métallique et sans passer de l'hydrogène. Un peu d'hydrogène a pu être développé par l'action de la vapeur d'eau de l'air non chassé de l'appareil, mais l'hydrogène n'a dû être présent que dans une faible concentration.

En outre la réaction:



dégage, à la température ordinaire, une quantité de chaleur telle qu'il est fort improbable qu'elle soit réversible à 925°.

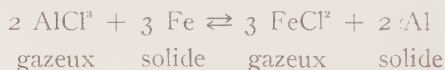
(116) Puisqu'on sait que l'aluminium n'est pas volatil à ces basses températures sous la pression ordinaire, cette hypothèse supposerait: 1° que l'aluminium fut empêché de se volatiliser à basse température par quelque chose, une couche d'oxyde par exemple; et 2° que ce quelque chose fut détruit par le chlorure d'aluminium.

seul, dans une atmosphère d'hydrogène, mais sans la présence d'aluminium métallique, nous a accusé la formation d'un alliage aluminium-fer à la surface du fer.

Il est impossible de savoir, par des essais de recouvrement du fer par l'aluminium, si la présence du chlorure d'aluminium rend l'aluminium volatil à basse température (900° par exemple), puisque le chlorure joue le rôle principal dans un autre mécanisme pour transporter l'aluminium sur le fer. Bien qu'il nous soit impossible de nier cette hypothèse, il nous paraît peu probable que la volatilisation de l'aluminium joue un rôle important dans ce procédé.

Réaction chimique entre le fer et le chlorure d'aluminium.

— Le chlorure d'aluminium pourrait agir sur le fer par la réaction chimique suivante :



Tant qu'il y aurait de nouveaux apports de chlorure d'aluminium et tant que le chlorure de fer serait enlevé, la réaction pourrait continuer avec déposition d'aluminium métallique.

Cette hypothèse est complètement en accord avec les résultats de nos essais : il suffit que le chlorure d'aluminium soit en contact avec le fer, à une certaine température, pour obtenir un dépôt d'aluminium sur le fer.

Voyons maintenant si cette réaction chimique permettra d'obtenir un dépôt d'aluminium sur le fer aux températures employées dans nos essais de recouvrement par les gaz.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA RÉACTION CHIMIQUE entre le fer et le chlorure d'aluminium à l'état gazeux

Au milieu du XIX^e siècle, plusieurs savants cherchaient un procédé pour produire un métal, assez rare à cette époque : l'aluminium. La voie la plus engageante était d'obtenir ce métal en partant de son chlorure, un sel que Wœhler (117) avait découvert et que H. Sainte-Claire Deville (118) avait réussi à produire par une méthode qui a pu devenir commerciale. C'est surtout dans la littérature de cette période que nous avons pu découvrir quelques indications sur la réaction chimique entre le fer et le chlorure d'aluminium à l'état gazeux.

HISTORIQUE

A basse température, le fer est déplacé de ses chlorures par l'aluminium, tandis qu'à haute température, c'est l'aluminium qui est déplacé de son chlorure par le fer.

La réaction à basse température

Weber (119) débarrassait le chlorure d'aluminium du fer qu'il entraînait, par une redistillation sur de l'aluminium divisé.

(117) *An. Ch. Ph.*, 1^{re} série, 1828, 37, p. 66.

(118) *De l'Aluminium*, Paris, 1859.

(119) *An. Ph. Chem. Pogg.*, 1857, 101, p. 465.

J. Dumas, dans son mémoire « Sur les équivalents des corps simples » (120), dit :

« Le chlorure d'aluminium que j'ai employé pour cette détermination avait été préparé avec soin en grand, puis soumis à une sublimation sur la tournure de fer (121); enfin il avait été sublimé de nouveau sur de la limaille d'aluminium (122). Il contenait encore quelquefois des traces de fer. Chaque échantillon était, en outre, sublimé séparément une dernière fois sur l'aluminium dans un courant d'hydrogène sec. »

Nilsen et Peterson (123), et ensuite Escalles, Stockhausen et Gattermann (124) préparèrent le chlorure d'aluminium pur en se servant de l'action sélective, à basse température, du gaz chlorhydrique sur de l'aluminium impur. Le chlorure d'aluminium seul se forma, même en présence de quantités considérables de fer.

Enfin M. Kohn-Abrest (125) étudia cette action sélective

(120) *An. Ch. Ph.*, 3^e série, 1859, 55, p. 161.

(121) Ce qui transforme le chlorure ferrique, un sel volatil, en protochlorure de fer. Ce dernier n'est pas volatil à de basses températures (200 à 500° par exemple), donc il reste à l'état solide sur le fer. C'est ce phénomène que nous employons comme une des méthodes de régénération des gaz produits au cours du nouveau procédé pour recouvrir le fer par l'aluminium.

(122) L'aluminium employé donna comme analyse :

Al	=	92,5 %
Fe	=	6,8 %
Si	=	0,7 %

Total: 100,0 %

Donc il contenait déjà pas mal de fer.

(123) *Zeit. phys. Chem.*, 1887, 1, p. 459.

(124) *Ber. chem. Gesellschaft*, 1897, 30, p. 1314.

(125) Remarques sur l'action du gaz chlorhydrique sur l'aluminium.

du gaz chlorhydrique à basse température pour l'aluminium en présence du fer. Il soumit un mélange d'aluminium et de fer à l'action du gaz chlorhydrique et de l'hydrogène à 300°. Il fit une expérience, « en mélangeant en quantités équimoléculaires la poudre d'aluminium avec la poudre de fer. En prolongeant l'action du gaz pendant 20 minutes en tout, on observe plusieurs phases d'attaque. Au début, on note le départ du chlorure d'aluminium parfaitement blanc; ensuite on voit le contenu de la nacelle se couvrir de petites mais belles paillettes nacrées très abondantes dans toute la masse. Enfin on remarque que le chlorure d'aluminium est devenu légèrement jaunâtre.

« L'analyse du produit volatilisé montre qu'il est formé par le chlorure d'aluminium connu, sensiblement pur... En reprenant par l'eau le produit extrêmement oxydable restant, on constate que la solution obtenue ne renferme pas de quantités dosables d'aluminium; cette solution est sensiblement neutre et possède les caractères du chlorure ferreux. »

M. Kohn-Abrest conclut que:

« En présence d'un mélange équimoléculaire d'aluminium et de fer, *l'aluminium est attaqué d'abord* et volatilisé (à 300°). Le fer est attaqué ensuite avec formation de belles paillettes nacrées. On ne trouve plus d'aluminium dans la nacelle. Les quantités de fer volatilisées (126) à l'état de chlorure sont des plus faibles. »

Procédé de dosage de l'aluminium métallique. *B. Soc. Ch.*, 4^e série, 1909, 5, p. 768.

(126) Cependant M. Kohn-Abrest a constaté que le fer est volatilisé lorsqu'on fait réagir le gaz chlorhydrique sur le fer sans la présence d'aluminium métallique:

« J'ai soumis à l'action du gaz chlorhydrique et de l'hydrogène

Les travaux que nous venons de citer montrent qu'à basse température (300°), le chlorure d'aluminium pur peut rester en équilibre avec le fer sans formation de quantités notables de chlorures de fer. Cette action n'est pas changée lorsqu'on opère dans une atmosphère d'hydrogène sec. De plus, le gaz chlorhydrique n'attaque pas le fer tant qu'il y a de l'aluminium métallique en présence.

La réaction à haute température

On trouve dans le Traité de Chimie Minérale de Moissan (127), un historique des vieux procédés employés pour obtenir de l'aluminium métallique. On y lit que :

« Parmi les vieux procédés tentés pour obtenir l'aluminium était celui qui consiste en un déplacement de l'aluminium de ses halogènes par un métal donnant un sel volatil... Thomson (128), Faure (129) donnent la préférence au fer. »

Faure lui-même décrivit (130) le procédé de Thomson :

« L'inventeur prépare l'aluminium... en employant comme réducteur *le fer seul* ou conjointement avec l'hydrogène ou le charbon. L'opération s'effectue dans un appareil analogue au convertisseur de Bessemer divisé en deux compartiments.

à 300° un échantillon de poudre de fer (renfermant 97 % de fer métallique) placé dans une nacelle. On constate, au bout de 20 minutes de chauffage, la formation d'un sublimé rouge-brun, volatil, formé par du perchlorure de fer. Il reste un produit brun amorphe dans la nacelle, formé par un mélange de chlorure ferreux et de fer non attaqué. »

(127) Tome IV, Métaux, p. 8 (Paris, 1904).

(128) English patent N° 2101, 1879.

(129) Brevet français, N° 211563, 1891.

(130) *B. Soc. Ch.*, 1880, 34, p. 719.

On fait fondre du fer ou un alliage de fer dans l'un des compartiments, puis on le fait pénétrer dans le second par rotation du convertisseur.

« Ce dernier compartiment porte deux tuyaux, dont l'un sert à l'introduction de l'hydrogène, tandis que par l'autre on introduit du chlorure ou du fluorure d'aluminium... *En présence de l'hydrogène, le chlore ou le fluor se porte sur le fer, il se dégage du chlorure de fer et l'aluminium mêlé au charbon reste comme résidu.* On introduit ensuite le mélange de fer, d'aluminium et de charbon dans l'autre compartiment et on y brûle le charbon au moyen d'un courant d'air. La masse étant ensuite reversée dans la chambre à réduction, on y recommence l'opération décrite. Lorsque la presque totalité du fer a été employée, *on termine la réduction au moyen de l'hydrogène seul* (donc le charbon n'était pas nécessaire pour la réduction). *On obtient ainsi un alliage de fer et d'aluminium.* »

H. Saint-Claire Deville, maintes fois appelé « le père de l'aluminium », remarqua, en parlant des avantages du procédé électrolytique de Bunsen sur son propre procédé (131), que :

« L'aluminium obtenu dans un bain fortement échauffé est plus pur, parce que le chlorure de silicium se dissipe par l'évaporation, *et que le fer, réduit avec l'aluminium, est transformé en protochlorure par le chlorure d'aluminium lui-même à une haute température* ».

Donc on savait déjà, en 1855, qu'à haute température l'aluminium peut être déplacé de son chlorure par le fer.

(131) Recherches sur les métaux et en particulier sur l'aluminium, *An. Ch. Ph.*, 1855, 43, p. 35.

INDICATIONS D'ORDRE THÉORIQUE

L'équation de la réaction entre le fer et le chlorure d'aluminium en présence d'un excès de fer, s'écrit :



Influence de la température sur cette réaction

Nous venons de voir qu'à basse température la réaction de droite à gauche prend place, tandis qu'à haute température la réaction de gauche à droite a lieu. C'est-à-dire que nous avons ici une réaction réversible.

On aurait pu prédire le changement de sens de la réaction avec l'élévation de la température par un calcul de la chaleur de réaction. En partant des chaleurs de formation des deux chlorures (132), on trouve :



à la température ordinaire. D'après le théorème de Le Chatelier, la réaction qui absorbe la chaleur doit être favorisée par une élévation de température. On trouve encore de ce côté qu'à haute température c'est la réaction de gauche à droite qui est favorisée.

Influence de la pression

Le nombre de molécules de gaz formées n'est pas le même

(132) $\text{Fe} + \text{Cl}_2 = \text{FeCl}_2 \text{ (solide)} + 82 \text{ cal.}$, 2. Berthelot, *An. Ch. Ph.*, 1875, 5^e série, 4, p. 189; $2 \text{ Al} + 3 \text{ Cl}_2 = 2 \text{ AlCl}_3 \text{ (solide)} + 301 \text{ cal.}$, 8. Berthelot, *An. Ch. Ph.*, 1901, 7^e série, 22, p. 479.

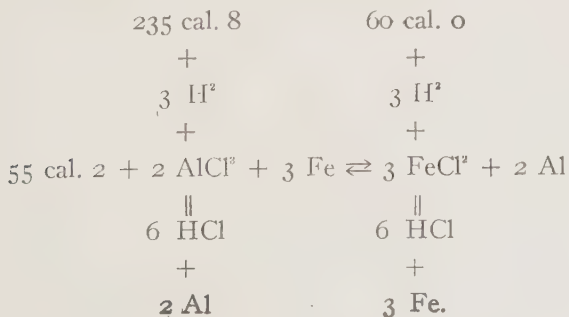
des deux côtés de l'équation chimique: deux molécules de chlorure d'aluminium réagissent sur le fer en donnant trois molécules de chlorure ferreux. On doit donc s'attendre à une influence de la pression sur l'équilibre gazeux à haute température. Le théorème de Le Chatelier nous donne une indication à ce sujet. Sous un changement de pression, l'équilibre essaie de maintenir la pression à l'état primitif. D'après ce théorème, à haute température sous une augmentation de pression, l'équilibre agit pour abaisser la pression: donc la réaction qui forme le chlorure d'aluminium sera favorisée. De la même manière, un abaissement de la pression favorisera la formation du chlorure ferreux.

Influence de l'hydrogène

Il est important de connaître l'influence de l'hydrogène sur cet équilibre gazeux. L'hydrogène forme avec les deux gaz, AlCl_3 et FeCl_2 , les équilibres suivants:



Il y a donc trois réactions chimiques possibles. On peut représenter le système en équilibre par le schéma suivant:



D'après les chaleurs de réaction, on peut dire tout de suite qu'à basse température, l'hydrogène aura peu d'effet sur la réaction entre l'aluminium et le chlorure ferreux.

On voit que la réaction entre l'aluminium et le gaz chlorhydrique donnant du chlorure d'aluminium et de l'hydrogène, dégage beaucoup de chaleur (235 cal. 8); donc l'hydrogène ne doit avoir qu'une faible tendance à réagir sur le chlorure d'aluminium avec déposition du métal. Mais dans le cas du chlorure ferreux, on trouve que la chaleur de réaction entre le gaz chlorhydrique et le fer est beaucoup moins grande (60 cal. 0), ce qui indique qu'à haute température l'hydrogène aura plus de tendance à réagir sur le chlorure ferreux que sur le chlorure d'aluminium. Si l'hydrogène agit sur le chlorure ferreux, du fer sera déposé et du gaz chlorhydrique sera présent dans les gaz en équilibre. Mais ce gaz chlorhydrique réagira sur l'aluminium pour *former* du chlorure d'aluminium. Finalement un équilibre sera établi entre les trois réactions. La conclusion évidente est que toute addition d'hydrogène à haute température doit favoriser la formation du chlorure d'aluminium aux dépens du chlorure ferreux. *Donc l'hydrogène agira surtout pour diminuer la quantité de chlorure ferreux présente dans les gaz en équilibre à haute température.*

NOS EXPÉRIENCES

Pour établir expérimentalement le fait que la réaction :



est réversible à haute température, nous avons fait un essai à 940° en employant le principe de la paroi froide pour déterminer la composition de la phase gazeuse à cette température.

Mode opératoire

Nous avons construit l'appareil montré dans la figure 9. Un long tube en porcelaine *TT'* (qui fut remplacé par un tube en fer soudé, après la première expérience) se trouve dans un four électrique à résistance *F*. Chaque extrémité du tube est fermée par un bouchon en caoutchouc. Le bouchon de

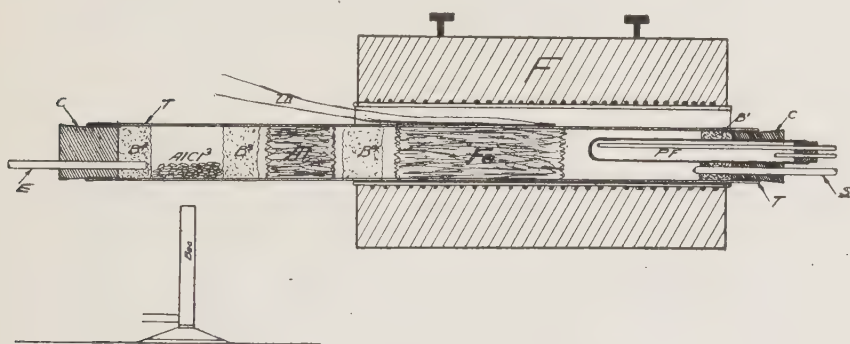


Figure 9

l'extrémité gauche est traversé par un petit tube en quartz *E* qui sert à amener de l'hydrogène. Par le bouchon de l'extrémité droite passe un petit tube en quartz *S* qui sert à la sortie de l'hydrogène. Un grand tube en quartz *PF*, fermé à un bout et refroidi par de l'eau (voir la figure 10), traverse le bouchon de droite. Dans le tube principal en porcelaine sont disposés, par ordre de droite à gauche : une grande masse *Fe* de fil de fer pur très fin (133) ; un tampon d'amiante *B*² (134) ;

(133) C'est du fil de clavecin que nous avons traité au préalable à 1.000° dans un courant d'hydrogène sec pour réduire tout oxyde présent à sa surface.

(134) C'est de l'amiante très pur, du genre vendu dans le com-

ensuite une masse Al de fil d'aluminium pur; encore un tampon d'amiante B^a ; suivi par du chlorure d'aluminium anhydre $AlCl^3$ (135); enfin un dernier tampon d'amiante B^a .

Les détails du grand tube en quartz PF sont indiqués dans la figure 10. Le tube Q est fermé à un bout. Son extrémité



Figure 10

opposée est close par un petit bouchon en caoutchouc C' . Par ce bouchon C' entrent deux tubes en verre: l'un E' , conduit de l'eau froide jusqu'au fond du tube en quartz Q ; tandis que l'autre, S' , emmène l'eau qui a servi à refroidir le tube Q . C'est ce système qui nous a servi pour obtenir une paroi froide (136).

merce pour les filtres Gooch. L'amiante fut traité dans de l'acide chlorhydrique, lavé et calciné avant de l'employer.

(135) Le chlorure d'aluminium employé a été soigneusement préparé de la manière suivante: on met dans un tube en verre, fermé à un bout, du chlorure d'aluminium anhydre (qui ne renferme comme impureté qu'un peu de chlorure de fer) et ensuite on met de la limaille d'aluminium dans le tube au-dessus du chlorure d'aluminium. Puis on rétrécit l'extrémité ouverte du tube et on laisse refroidir. Ensuite on chauffe le bout contenant le chlorure d'aluminium très lentement. Après le départ de la vapeur d'eau, on scelle l'extrémité ouverte du tube. Le chlorure d'aluminium se vaporise et se dépose sur la paroi de l'extrémité froide. Nous ne cassons ces tubes, pour prendre le chlorure d'aluminium, qu'au moment où nous mettions le chlorure d'aluminium dans l'appareil de la figure 9 pour faire un essai.

(136) Ce dispositif a été suggéré par M. le professeur Guntz, directeur de l'Institut chimique de l'Université de Nancy.

Un couple thermoélectrique *Th* (137) est placé à l'intérieur du four contre la paroi du tube en porcelaine.

Le tube de sortie *S* est relié à un manomètre à mercure qui indique la pression dans la partie du grand tube *T* qui renferme le fer *Fe*. Ce tube *S* conduit aussi l'hydrogène dans un flacon contenant du mercure, lequel est relié à une trompe à eau servant à aspirer l'hydrogène du tube à réaction *T* au commencement de chaque essai.

Avec cet appareil on a pu chauffer le fer *Fe* à une température constante de 940° sans faire fondre l'aluminium *Al*. La partie du tube *T* contenant le chlorure d'aluminium $AlCl^3$ est maintenue froide, au début, par l'application de papier filtre mouillé à l'extrémité du tube. Au moment voulu on a pu enlever le papier filtre et chauffer cette partie du tube *T* au moyen d'un bec Bunsen.

L'essai est conduit de la manière suivante: on aspire l'air avec la trompe à eau par le tube de sortie *S*. On ferme le tube *S* et on envoie dans le tube *T* de l'hydrogène bien sec par le petit tube *E*. Ensuite on ferme *E*, on aspire l'hydrogène par *S* et ainsi cinq fois de suite, afin de ne laisser aucune trace d'humidité dans l'appareil. Puis on remplit le tube une dernière fois avec de l'hydrogène sec et on détache du système la trompe à eau. On s'assure que l'eau circule dans le tube de quartz *PF*, puis on commence à chauffer le four. Lorsque le couple thermoélectrique indique une température de 1.000° (138), on attend 10 minutes pour être sûr que tout le contenu

(137) Voir la référence 62, p. 51.

(138) Dans un essai préalable, nous avons trouvé que la température à l'intérieur du tube était de 940° environ lorsque le thermocouple indiquait 1.000°. La différence de température est due en partie à la présence de la paroi froide du tube en quartz *PF*.

du tube est arrivé à une température constante. Ensuite on enlève le papier filtre qui refroidit la partie gauché du tube *T*, et on chauffe lentement avec un bec Bunsen, de manière à faire volatiliser le chlorure d'aluminium (point d'ébullition, 183°).

Le chlorure d'aluminium passe à travers la masse de fil d'aluminium *Al*, puis entre dans la chambre à réaction à travers la masse de fil de fer *Fe*. Au contact du fer, à 940°, l'équilibre gazeux pour cette température et pour la pression donnée tâche de s'établir. Puisque le courant de chlorure d'aluminium est très lent (139) et la surface du fer très grande, les gaz arrivent probablement très près de l'état d'équilibre. A leur sortie de la masse de fer *Fe*, les gaz rencontrent la paroi du tube en quartz *PF* où les chlorures d'aluminium et de fer se déposent ensemble.

La pression est toujours d'environ une atmosphère. Lorsqu'il y a une surpression dans la chambre de réaction, des gaz s'échappent de l'appareil. Mais lorsque les chlorures commencent à se déposer sur la paroi froide, la pression diminue et le mercure monte dans le tube qui conduit les gaz au flacon de sortie. La pression a varié entre 68 et 76 centimètres de mercure.

Au bout d'une heure de ce traitement, on retire le tube *PF* avec soin mais rapidement, et on plonge le bout du tube, recouvert d'une masse de chlorures à l'état solide, dans de l'eau distillée pour dissoudre ces chlorures. On obtient ainsi une solution renfermant du fer et de l'aluminium dans les mêmes proportions que la phase gazeuse du système en équilibre à 940°.

(139) Les gaz ont dû se diffuser à travers des tampons d'amiante.

Au cours du premier essai, fait dans un tube en porcelaine, nous avons constaté que le chlorure d'aluminium agit de préférence sur le silicium du tube en porcelaine et laisse le fer. Pour éviter toute source d'éléments étrangers, nous avons construit le tube à réaction en fer soudé (donc un fer très pur). Pour assurer une surface très propre et dépourvue de tout oxyde à l'intérieur du tube, nous avons procédé à un nettoyage minutieux (140). Le fer du tube n'est pas gênant, parce que les gaz, après avoir passé à travers la masse de fer à 940°, renferment une proportion de chlorure ferreux plus forte que celle permise dans l'équilibre à des températures moins élevées; donc les gaz ne peuvent pas agir sur le fer des parois de la partie droite du tube à réaction.

Les résultats

L'analyse chimique de la solution des chlorures déposés sur la paroi froide nous a accusé (141) un rapport entre le fer et l'aluminium de 1 partie de fer (25,5 %) pour chaque 2,91 parties d'aluminium (74,5 %). Donc, dans les gaz se trouvait 1 molécule de FeCl_2 pour chaque 5,93 molécules de AlCl_3 . Un calcul simple (142) montre que lorsqu'on envoie du chlo-

(140) Après avoir été frotté à la paille de fer, le tube fut rempli d'acide sulfurique pour décaper sa surface intérieure. Ensuite le tube fut lavé, puis chauffé à une température de 150° environ pour chasser l'humidité. Pendant qu'il était chaud, nous l'avons frotté encore à la paille de fer. Finalement le tube fut chauffé à 1.000° dans le four électrique, tout en étant traversé par un fort courant d'hydrogène sec.

(141) Nous avons analysé des portions égales de la solution homogène. On a trouvé dans chaque portion 0 gr. 107 de fer et 0 gr. 312 d'aluminium.

(142) Par des calculs, on trouve que les 0 gr. 107 de fer (141)

rure d'aluminium sur le fer à 940° sous une pression de 720 ± 40 millimètres de mercure et dans une atmosphère d'hydrogène, 10,0 % des molécules de AlCl^3 sont converties en FeCl^2 (voir page 100), nous concluons que la réaction :



est réversible à haute température, et donc que *le chlorure d'aluminium agit sur le fer à haute température en déposant de l'aluminium sur le fer et en formant du chlorure ferreux.*

correspondent à 0 gr. 243 de FeCl^2 et les 0 gr. 312 d'aluminium correspondent à 1 gr. 535 de AlCl^3 . Ces chiffres donnent un rapport de 19,2 molécules de FeCl^2 à 115,0 molécules de AlCl^3 existant dans la phase gazeuse. Pour former les 19,2 molécules de FeCl^2 , il faut que $\frac{2}{3} \times 19,2$ molécules de AlCl^3 réagissent sur le fer. Le nombre de molécules de AlCl^3 présentes avant la réaction est de $115,0 - \frac{2}{3} \times 19,2 = 127,8$. Donc lorsqu'on envoie 127,8 molécules de AlCl^3 sur le fer, dans ces conditions, $\frac{2}{3} \times 19,2$ molécules réagissent, c'est-à-dire 10 % (143).

(143) Bien entendu les conditions de nos essais étaient telles que la précision de ces chiffres n'est pas absolue, donc 10 % est un chiffre approximatif. Mais ici il s'agit surtout de savoir *qualitativement* si la réaction est réversible.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DU PROCÉDÉ ET DE SES EFFETS

Après avoir déterminé ainsi le mécanisme de la formation de la couche protectrice obtenue sur le fer, nous avons fait des expériences supplémentaires pour préciser l'influence des facteurs suivants :

- 1° La température ;
- 2° La durée du traitement ;
- 3° Le milieu gazeux ; et,
- 4° La présence d'impuretés dans le fer.

Ensuite nous avons étudié les propriétés des objets en fer recouverts par ce procédé.

EXPÉRIENCES SUPPLÉMENTAIRES

1° *Influence de la température*

L'étude de la réaction chimique entre le fer et le chlorure d'aluminium a montré l'intérêt qu'il y aurait à maintenir le mélange contenant l'aluminium à une température plus basse que celle du fer à recouvrir. De plus cette différence de température favorisera la circulation des gaz.

Pour vérifier ces faits, nous avons accompli deux expériences de comparaison. Dans le premier essai, on laisse la nacelle contenant les barreaux (144) à traiter, et celle contenant le mélange, à la même température, 980°. Dans le deuxième

(144) Les barreaux étaient d'acier très doux, dont l'analyse a été donnée, page 47.

essai, on maintient la température de la nacelle contenant les barreaux à 980° , mais la nacelle contenant le mélange est placée plus loin dans le tube de porcelaine où la température n'était que de 825° environ à un bout de la nacelle et 775° à l'autre bout. Le traitement dura une heure. Le mélange employé se composait d'aluminium en poudre et d'alumine à poids égaux additionnés de 10 % de chlorure d'aluminium. Un courant d'hydrogène sec fut envoyé dans le tube : au début pour chasser l'air, et à la fin, avant le refroidissement, pour chasser les gaz de réaction.

Ensuite nous avons examiné au microscope les sections des barreaux traités. Le premier essai nous a accusé une pénétration (épaisseur de la couche d'alliage formée) de 0 m/m 06, tandis que la pénétration obtenue dans le deuxième cas était de 0 m/m 13, c'est-à-dire plus du double (voir la microphotographie 9, planche hors texte).

Dans le but d'obtenir les deux conditions désirables : une



Figure 11

différence de température et une circulation positive des gaz, nous avons fait construire un tube à réaction en fer (145),

(145) On a choisi le fer au lieu de la porcelaine pour deux raisons : en employant le fer, on évite la présence de silicium qui nous a gênés au cours de nos expériences antérieures ; le tube en fer est plus commode à employer. Cependant nous avons fait un certain nombre d'essais dans un tube en porcelaine divisé en deux chambres au moyen d'une cloison d'amiante percée par deux tubes de communication en quartz. Ce tube n'a donné de bons résultats qu'après des essais à blanc pour saturer la surface des parois avec de l'aluminium.

de la forme montrée dans la figure 11 (146). Ce tube nous a donné de très bons résultats quand nous avons eu recouvert sa surface intérieure d'alliages aluminium-fer, par des essais à blanc.

Mais *quelle est l'influence de la température à laquelle on chauffe les barreaux à traiter?* Pour établir les limites de température à laquelle on peut opérer pour obtenir la couche protectrice, nous avons fait une série d'expériences à 750°, 850°, 900°, 950°, 1.000° et 1.050° en employant toujours le même mélange (147) et le même mode opératoire (148). A 750° il n'y a formation d'aucune couche. A 850° nous n'avons obtenu qu'une faible couche très mince (0 m/m 01). Mais lorsqu'on met les barreaux à 900°, on constate une couche appréciable (0 m/m 04) et à 950°, 1.000° et 1.050°, l'épaisseur de la couche d'alliages formée augmente avec la température.

(146) La circulation des gaz est assurée automatiquement. Les deux chambres contiennent deux colonnes de gaz à températures inégales, donc de densités différentes. Les gaz chauds ont tendance à s'élever dans la chambre chaude. Les gaz sont continuellement chauffés dans la chambre chaude et refroidis dans la chambre froide. On a donc une sorte de pompe calorifique qui maintient les gaz en mouvement. Le fait que cette pompe fonctionne bien est indiqué par l'observation suivante: lorsqu'on tourne le tube de manière à avoir les deux ouvertures au même niveau, la couche formée est moins épaisse que lorsque les trous de communication sont l'un au-dessus de l'autre.

(147) En poids: aluminium en poudre, 46 %; alumine calcinée, 46 %; sel ammoniac, 8 %.

(148) Le mode opératoire était le même que celui déjà décrit, p. 81. Mais ici on a employé l'hydrogène seulement pour chasser l'air et les gaz de l'appareil; au commencement, avant le chauffage, et à la fin avant le refroidissement. Le mélange était toujours à une température un peu moins élevée que celle des barreaux.

Il n'est pas nécessaire de chauffer le mélange jusqu'à ces températures élevées. Nous avons réussi à former une couche appréciable en portant le mélange à 600° environ et les barreaux à 1.000°.

Dans tous les cas, sauf dans un des essais faits à 850°, la couche formée était constituée par une solution solide de l'aluminium dans le fer. Dans un cas isolé (149) cette couche était constituée surtout par les composés FeAl^3 et FeAl^2 avec une solution solide développée par endroits seulement (voir la microphotographie 6, planche hors texte).

2° Influence de la durée du traitement

Quelques essais, faits pendant deux et trois heures, nous ont montré que l'épaisseur de la couche obtenue augmente avec la durée du traitement. Mais les résultats dépendent de plusieurs facteurs. Vu l'impossibilité de régler tous ces facteurs avec une précision assez grande, nous nous contenterons des résultats qualitatifs obtenus.

3° Influence du milieu gazeux

Nous avons déjà étudié l'influence de l'hydrogène (page 99) et de la vapeur d'eau (page 57) dans l'atmosphère de la chambre de réaction. Nous avons vu aussi que le gaz ammo-

(149) Une heure à 850° avec le mélange : aluminium en poudre et alumine à poids égaux, plus 3 % de sel ammoniac. L'hydrogène passait dans le tube pendant toute la durée de la période de chauffage. Mais une fois l'essai terminé, nous avons remarqué que le tube de porcelaine était légèrement fendu. Nous avons répété cet essai à 850° plusieurs fois en opérant dans les mêmes conditions que précédemment, mais avec un autre tube de porcelaine. La couche formée était toujours constituée par une solution solide de l'aluminium dans le fer.

niacque ne serait pas gênant si l'on opérait à des températures supérieures à 900° (page 85). Le gaz chlorhydrique peut être employé comme source de chlore pour former le chlroure d'aluminium, mais il ne faut pas l'avoir en excès.

Dans la pratique, il serait très intéressant aussi de savoir si l'on peut remplacer l'hydrogène pur et sec par le gaz d'éclairage, par exemple, comme moyen de diluer les gaz. Il y aurait intérêt aussi à voir si l'on peut employer dans le mélange un peu de naphthaline (ou autre hydrocarbure à basse température de volatilisation) pour chasser l'air des chambres de réaction. Mais ces matières carburantes opéreraient-elles une cémentation extensive du fer?

Nous avons fait des expériences dans le gaz d'éclairage avec de très intéressants résultats. Deux essais, faits pendant une heure à 1.000° (150), l'un en employant un mélange d'aluminium en poudre plus 10 % de chlorure d'aluminium, et l'autre en employant comme mélange de l'aluminium en poudre plus 10 % de sel ammoniac, nous ont donné une couche très franche de solution solide de l'aluminium dans le fer (151).

Au microscope, on voit d'abord la couche de solution solide, d'une épaisseur de 0 m/m 09, après on distingue une zone dans laquelle on trouve un peu plus de perlite qu'au centre des barreaux. Mais la cémentation par le carbone n'a pas été importante: d'après la quantité de perlite présente, la teneur maxima en carbone de cette zone ne devrait être

(150) Dans un tube de porcelaine. Avant de chauffer le four, on a fait passer dans le tube une grande quantité de gaz d'éclairage pour chasser l'air. Le mode opératoire a été donné, page 81.

(151) Acier extra-doux à 0,03 % de carbone. L'analyse a été donnée, page 47.

plus de 0,15 % (voir la microphotographie 10, planche hors texte). Une attaque très forte (par une solution d'acide nitrique dans de l'alcool éthylique), nous a permis d'observer la structure de la bande protectrice. On voit que le carbone est insoluble dans les solutions solides de l'aluminium dans le fer dont la bande est composée (152) (voir la microphotographie 11, planche hors texte). Puisque les barreaux chauffés pendant une heure à 1.000° dans le gaz d'éclairage seul nous ont montré une cémentation beaucoup plus importante, il est très probable que, dès le commencement de la formation de l'alliage à la surface du fer par le chlorure d'aluminium, la cémentation se trouvait empêchée.

Des barreaux en fer, traités pendant une heure à 1.000°, sans passage d'hydrogène, dans un mélange contenant 2 % de naphthaline, en plus de l'aluminium et du chlorure d'aluminium, n'ont subi qu'une très faible cémentation par le carbone.

On peut donc se servir du gaz d'éclairage pour diluer les chlorures gazeux. Probablement le gaz pauvre des gazogènes, le gaz de haut fourneau, etc., pourraient être utilisés aussi. En plus, la naphthaline peut être ajoutée au mélange pour aider à chasser l'air des chambres de réaction avant le traitement à haute température.

4° *Influence des impuretés contenues dans le fer*

Nous avons réussi à former la couche protectrice à la surface d'un acier dur répondant à l'analyse suivante :

C	= 0,59 %	Mn	= 0,832 %
Si	= 0,040 %	P	= 0,034 %
S = 0,027 %			

(152) On doit se rappeler la façon dont le carbone s'est conduit pendant l'essai de diffusion décrit à la page 38.

Une couche d'alliage avec l'aluminium a pu être formée aussi dans le cas d'un acier à haute teneur en nickel :

C = 0,49 %	Si = 0,30 %
Ni = 21,92 %	S = 0,039 %
Mn = 1,26 %	P = 0,050 %

Donc, ni le carbone, ni le manganèse, ni le nickel existant comme impuretés dans le fer, n'empêchent la formation d'alliages aluminium-fer lorsqu'on chauffe le fer dans du chlorure d'aluminium.

Ces essais ont été faits dans le tube en fer à double chambre (figure 11, page 109), en chauffant le bout contenant les barreaux à traiter à 1.000° pendant une heure. Le mélange employé était composé de poudre d'aluminium et d'alumine à poids égaux, et de 10 % de sel ammoniac. L'épaisseur de la bande était, dans le cas de l'acier dur, 0 m/m 08, et dans le cas de l'acier au nickel, 0 m/m 09.

Dans le cas de l'acier dur, on voit au microscope une bande blanche, brillante, de solution solide de l'aluminium dans le fer entourant le noyau noir de la structure normale de l'acier non traité par le chlorure d'aluminium (voir la microphotographie 12, planche hors texte).

PROPRIÉTÉS DU FER TRAITÉ PAR CE PROCÉDÉ

Nous avons étudié le fer traité par ce procédé aux points de vue suivants :

- 1° Résistance à l'oxydation à haute température;
- 2° Résistance à la corrosion à la température ordinaire;
- 3° Résistance à haute température des gaz divers; et,
- 4° Propriétés mécaniques.

1° *Résistance à l'oxydation à haute température*

Les objets en fer traités par ce procédé possèdent une notable résistance contre l'oxydation à haute température.

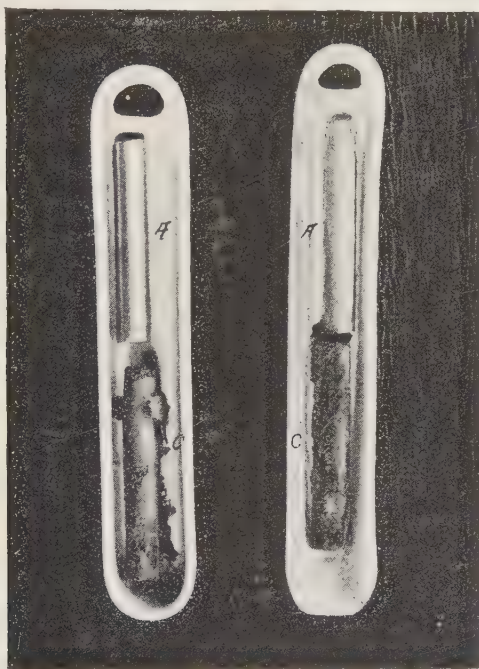
Nous avons soumis à des essais d'oxydation, des barreaux en acier extra-doux traités ensemble en un groupe par notre procédé. Avant de commencer l'attaque, la bande protectrice d'alliages aluminium-fer formée à la surface d'un des barreaux traités a été mesurée au microscope. Elle était de 0 m/m 08 d'épaisseur.

Les essais furent faits de la façon suivante: un barreau traité et un barreau du même métal, mais non traité, furent mis ensemble dans une nacelle en porcelaine. Ensuite un four électrique tubulaire à résistance fut chauffé à la température voulue. Le tube constituant la chambre du four était ouvert à ses deux extrémités et incliné de manière à ce qu'un courant d'air puisse s'établir à travers le four. Deux couples thermoelectriques indiquaient la température: l'un, de la paroi intérieure du four, et l'autre celle de l'air ambiant à l'intérieur du four. La température du four était maintenue constante au moyen de résistances réglables. A la fin de l'essai on sortit la nacelle et on la laissa refroidir à l'air.

Après une heure de chauffage dans le four, lorsque la température des parois était de 815° et celle de l'air ambiant de 755°, le barreau non traité s'était déjà couvert d'une couche épaisse d'oxyde, tandis que le barreau traité, tout en étant devenu un peu plus jaunâtre, avait conservé son brillant et ne portait pas d'autre trace d'oxydation (voir la figure 12, nacelle n° 1).

Deux autres barreaux, l'un non traité et l'autre traité, furent chauffés ensemble dans une nacelle de la même ma-

nière. Cette fois, après un chauffage de 30 minutes dans le four à des températures de 890° contre la paroi et 835° dans l'air ambiant, le barreau non traité s'était encore couvert d'une couche d'oxyde noir, tandis que le barreau traité n'avait



Nacelle N° 1 Nacelle N° 2

Figure 12

presque pas changé d'aspect. Ces mêmes barreaux furent chauffés encore pendant une heure à des températures de 970° contre les parois du four et de 910° dans l'air ambiant. En sortant la nacelle, nous constatâmes que le barreau non traité était recouvert d'une couche très épaisse d'oxyde noir, s'effri-

tant, et partiellement tombée dans le fond de la nacelle, tandis que l'échantillon traité était devenu un peu mat, mais restait sans autre changement (voir la nacelle n° 2 de la figure 12).

Ensuite, le barreau protégé par notre procédé, qui avait déjà subi le traitement décrit dans le paragraphe précédent, fut chauffé dans le four incliné pendant 7 heures de plus, à une température de 980°. Même après ce traitement sévère, le barreau apparaissait tout à fait comme dans la figure 12, nacelle n° 2. La surface était mate et de diverses couleurs, mais il n'y avait pas eu formation d'oxyde noir.

Au microscope, la section de ce barreau, après polissage et attaque par des réactifs, montre deux bandes de solution solide de l'aluminium dans le fer. La bande extérieure, de 0 m/m 08 d'épaisseur, est la bande formée par le traitement primitif au chlorure d'aluminium. La bande touchant au fer, épaisse de 0 m/m 04, a été produite par la diffusion dans le fer d'un peu de l'aluminium de la bande extérieure (voir la microphotographie 13, planche hors texte). On doit noter que les bandes sont très adhérentes et jamais fendues.

2° Résistance à la corrosion à la température ordinaire

Nous avons fait des essais de corrosion relative entre le fer traité par notre procédé et le fer non traité. Le fer traité résiste un peu mieux contre la rouille à l'air humide, sous l'eau distillée, et dans l'eau courante ordinaire. Mais il est plus facilement attaqué par l'acide sulfurique à 5 % (153)

(153) Les essais de corrosion furent conduits de la manière suivante: on prépare d'abord de petits barreaux d'acier très doux à 0,03 % de carbone. Ces barreaux sont tous semblables comme dimensions: 2 centimètres de long sur 5 millimètres de diamètre. La moitié

et presque aussi attaquable que le fer non traité dans l'acide nitrique à 5 %. Mais, d'autre part, la solution solide de l'aluminium dans le fer est beaucoup moins attaquable que le fer par l'acide picrique.

On doit observer que, même si le fer traité résiste un peu mieux contre la rouille que le fer non traité, l'air humide et l'eau l'attaquent à la longue. *Mais une fois chauffé dans l'air, à une température élevée, le fer traité par notre procédé résiste beaucoup mieux contre la rouille.*

3° *Résistance contre l'attaque de gaz divers,
à haute température*

Au point de vue industriel, il est intéressant de savoir si le fer traité, qui résiste à l'oxydation à haute température, peut résister aussi à l'attaque des divers gaz qu'on trouve dans l'atmosphère des fours métallurgiques.

Le fer traité n'est pas du tout attaqué par le gaz d'éclairage à 900°, donc résiste à l'action de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, et du méthane. L'azote, le gaz ammoniac ne l'attaquent pas non plus. Ce fer traité résiste aussi à l'action de la vapeur d'eau à 900° ainsi qu'à celle du gaz carbonique.

Une curieuse propriété du fer traité est de résister à l'attaque de SO_2 , comme nous l'avons vu par l'expérience sui-

d'entre eux ont été traités par notre procédé; les autres sont seulement bien nettoyés par frottement avec le papier émeri n° 0. Pour faire un essai, on pèse un barreau traité au préalable et un barreau non traité; on les soumet aux mêmes attaques corrosives; et ensuite on pèse les deux barreaux une seconde fois. La différence entre les poids de chaque barreau avant et après l'attaque, divisée par la surface du barreau en centimètres carrés, donne un chiffre de comparaison.

vante: Un barreau de fer traité par notre procédé fut mis dans le four électrique porté à 800° et incliné comme pour les essais d'oxydation. Mais ici nous avons mis à l'ouverture inférieure du four une nacelle contenant de la pyrite de fer qui, en brûlant, dégageait du gaz SO^2 . Au bout d'une heure de ce traitement, notre barreau n'était pas sensiblement attaqué.

En résumé, à haute température, le fer traité au moyen de notre procédé résiste aux gaz suivants: O^2 , N^2 , H^2 , CO , CO^2 , H^2O , CH^4 , et SO^2 , gaz que l'on trouve le plus souvent dans l'atmosphère des fours industriels.

4° Propriétés mécaniques

Puisque la couche formée est si mince, il importe seulement de savoir si elle reste adhérente et non poreuse après traitements mécaniques du fer qu'elle protège.

Pour étudier la ténacité de cette couche sous de dures conditions de traitement mécanique du fer, nous avons aplati un barreau, en acier extra-doux traité, par forgeage à froid. La section du barreau, primitivement de 4 m/m 9 de diamètre, a été réduite à une épaisseur de 1 m/m 2. Au microscope, on voit une bande moins épaisse dans les endroits aplatis, mais toujours adhérente et jamais fendue ou poreuse (voir la microphotographie 14, planche hors texte).

QUATRIÈME PARTIE

VALEUR INDUSTRIELLE **du nouveau procédé pour recouvrir** **le fer par l'aluminium**

Nous venons d'étudier les propriétés désirables du fer traité par le nouveau procédé, mais il reste à savoir si le procédé peut être vraiment industriel. Les deux questions importantes qui viennent naturellement à l'esprit sont les suivantes : Peut-on régénérer les gaz ? Et comment peut-on opérer ? Examinons ces deux points.

LA RÉGÉNÉRATION DES GAZ

Quand les gaz riches en chlorure d'aluminium ont agi sur le fer, ils contiennent des chlorures de fer. C'est surtout le chlorure ferreux qui est formé, mais dans la pratique les gaz contiendront probablement aussi de petites quantités de chlorure ferrique. On récupérera les gaz si l'on peut provoquer l'élimination des chlorures de fer, et on régénérera les gaz si l'on arrive à maintenir tout le chlore dans le cycle avec élimination du fer seulement. Dans ce cas, le chlore n'agira que comme agent de transport, prenant de l'aluminium pour le déposer sur le fer, et ensuite évacuant le fer qui a été remplacé par l'aluminium (voir page 77).

On peut régénérer les gaz pour les réemployer dans un cycle clos. D'abord on établit un cycle où les gaz passent à haute température (1.000°) sur les objets en fer à recouvrir,

et à basse température (500°) sur de l'aluminium. On dispose alors de trois moyens d'action :

1° Le chlorure ferreux étant beaucoup moins volatil que le chlorure d'aluminium, on n'a qu'à envoyer les gaz dans une chambre maintenue à une température suffisamment basse pour provoquer la déposition du chlorure ferreux. Le grand écart (environ 600°) entre la température de volatilisation du chlorure ferreux et celle du chlorure d'aluminium indique que la séparation pourrait être accomplie sans entraîner trop de chlorure d'aluminium.

Le chlorure ferreux peut être utilisé comme source de chlorure d'aluminium en faisant passer de la vapeur d'eau sur ce chlorure ferreux porté au rouge. On obtient comme gaz, de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène et, comme solide, un oxyde de fer (154) :



Ensuite les gaz formée pourraient être introduits dans le cycle où ils seraient dirigés sur de l'aluminium pour former du chlorure d'aluminium. Nous aurions opéré ainsi une régénération des gaz.

2° Les gaz seraient débarrassés du chlorure ferrique, qu'ils pourraient renfermer, en passant sur des tournures ou autres « scraps » de fer, pour former (155) du chlorure ferreux. Le chlorure d'aluminium passe sans déposer d'aluminium sur le fer grâce à ce fait que la réaction entre le fer et le chlorure d'aluminium est réversible.

(154) Gay-Lussac, *An. Ch. Ph.*, 1823, 22, p. 424.

(155) Moissan, *Traité de chimie minérale*, Paris, 1905, tome IV, Métaux, p. 330.

3° Lorsque, dans le cycle clos, on fait passer les gaz sur de l'aluminium à basse température, les chlorures de fer, encore présents dans les gaz, agiront sur l'aluminium pour faire déposer le fer et pour former le chlorure d'aluminium. On peut ou employer cette action comme méthode de régénération accessoire, ou bien l'employer comme méthode principale.

Un fait très important au point de vue pratique est que l'on peut se servir des déchets ou « scraps » d'aluminium comme source de chlorure d'aluminium. Tout métal, comme le fer ou le cuivre, qui, en présence d'aluminium à basse température, ne forme pas avec l'acide chlorhydrique de quantités notables de chlorures, ne serait pas une source de gêne lorsqu'il est présent dans les « scraps » d'aluminium employés.

QUELQUES DISPOSITIFS POSSIBLES POUR L'APPLICATION DU PROCÉDÉ

Le procédé peut être employé comme procédé continu ou comme procédé non continu. Dans le dernier cas on peut opérer, par exemple, dans un récipient à double chambre : la circulation des gaz sera assurée par la différence de température entre les deux chambres (voir la note 146, page 109). Le récipient sera chauffé par un des moyens connus.

Cependant, sur une échelle moins grande, on peut obtenir des résultats en employant tout simplement un récipient à chambre unique, contenant à un bout les objets à traiter et à l'autre bout, le mélange. On chauffe le tout dans un four quelconque à la température nécessaire pour déposer l'aluminium sur le fer, mais en laissant le bout contenant le mélange

à une température moins élevée. Ensuite on fait refroidir le tout aussi vite que possible, et on retire les objets du contenant.

Le procédé peut être rendu continu. — Dans ce cas, plus avantageux, on peut former et régénérer les gaz dans un circuit fermé où les gaz sont toujours en circulation. On emploie plusieurs chambres pour traiter les objets. Les gaz sont dirigés vers une ou plusieurs chambres en même temps et chaque chambre peut être mise hors du circuit pour être déchargée, et rechargée avec de nouveaux objets à traiter.

La circulation des gaz peut être assurée en donnant aux conduits reliant les chambres chaudes avec les fours, ou autre système où les gaz sont régénérés, la forme d'un U renversé. On aurait ainsi une circulation automatique des gaz (voir la note 146, page 109).

CONCLUSION

Le procédé est donc susceptible d'un emploi pratique dans l'industrie. Naturellement, il reste bien des détails à arranger. Mais les grandes lignes de la façon dont on peut l'appliquer ont été esquissées.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE

Dans un premier essai, fait pour voir si l'on pouvait transporter et déposer l'aluminium sur le fer au moyen de gaz, nous avons constaté la formation d'une couche superficielle d'alliages aluminium-fer rendant le fer très résistant à l'oxydation à haute température. Des essais d'élimination nous ont montré que le chlorure d'aluminium seul peut former à la

surface du fer une solution solide de l'aluminium dans le fer lorsqu'on chauffe les deux matières ensemble à des températures de 850° à 1.050°. L'aluminium est déposé par réaction chimique du chlorure d'aluminium sur le fer avec formation simultanée de chlorure ferreux. Cette réaction est réversible : à basse température, c'est le fer qui est déposé sur l'aluminium.

Les éléments étrangers présents dans les aciers ordinaires n'empêchent pas la formation de l'alliage protecteur.

On peut employer divers gaz pour diluer la vapeur du chlorure d'aluminium. La présence des gaz carburants n'est pas à redouter.

Le fer traité par ce procédé résiste à haute température contre les gaz suivants : O^2 , N^2 , H^2 , CO , CO^2 , H^2O , CH^4 , et SO^2 . Ce sont les principaux gaz présents dans l'atmosphère des fours industriels. Le fer traité au moyen de notre procédé résiste un peu mieux que le fer contre la rouille dans l'eau et à l'air humide, mais sa résistance absolue n'est pas grande. Cependant, une fois que le fer traité a été porté à une haute température dans l'air, il résiste beaucoup mieux à la rouille. La couche formée est très adhérente et non fragile. On peut travailler, même à froid, le fer traité sans briser et sans enlever la couche protectrice d'alliage.

Le procédé peut être facilement appliqué dans l'industrie. Les gaz seraient régénérés par des moyens très simples. On pourrait utiliser les déchets ou « scraps » d'aluminium comme source de ce métal. En outre, les appareils nécessaires pour l'application du procédé sont des plus simples.

CHAPITRE V

GÉNÉRALISATION DU NOUVEAU PROCÉDÉ

PREMIÈRE PARTIE

APPLICATION GÉNÉRALE du principe de recouvrement des métaux par voie de réaction chimique sèche

Le principe de recouvrement des métaux par voie de réaction chimique sèche est d'application très générale (156). I e

(156) M. le professeur Zelinsky, de l'Université de Moscou, a accidentellement cuivré de petits insectes en les chauffant dans de l'oxyde de cuivre en poudre. Il aurait accompli ainsi une application du principe général dont nous parlons. Mais il n'a pas tiré de conclusions générales de sa découverte. Dans ce cas ce serait le carbone qui remplace le cuivre dans des oxydes volatils à haute température. Nous répétons la partie la plus intéressante de sa communication: « De la métallisation des organismes », lue devant l'Académie des Sciences, dans la séance du 12 novembre 1923 (*C. R.*, 1923, 177, p. 1041-1043):

« Le phénomène de métallisation que je vais décrire a été découvert au cours de recherches que j'ai entreprises sur la constitution chimique de l'organisme, en soumettant à l'analyse des animaux entiers.

« Je me suis adressé à de petits insectes dont le poids variait de

problème, dans un cas donné, n'est que de choisir un radical négatif convenable.

Supposons que l'on veuille déposer un métal B à la surface d'un métal A. On choisira un radical négatif c (le chlore par exemple) qui forme avec les métaux A et B des sels Ac et Bc volatils à haute température. A une température élevée, si nous mettons ensemble dans un vase ces deux métaux A et B

0 gr. 4 à 1 gramme et un peu au delà. Les abeilles, dont on pouvait mettre plusieurs exemplaires à la fois dans le tube à combustion, se sont prêtées d'une façon particulière à l'expérience.

« C'est en faisant le dosage d'azote d'après le procédé de Dumas que j'ai eu la bonne fortune de découvrir le phénomène de métallisation.

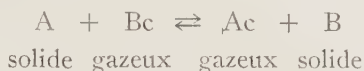
« L'abeille, ou tout autre petit animal, placée dans une nacelle de platine, est recouverte d'une couche d'oxyde de cuivre finement broyé. Le tout est introduit dans un tube à combustion ouvert à ses deux extrémités. Dès que l'air est chassé par l'acide carbonique, on procède à la combustion. Celle-ci terminée, on refroidit le tube dans l'atmosphère de CO^2 et l'on retire la nacelle.

« On constate alors, sous la couche d'oxyde de cuivre en partie réduit, la présence d'un organisme métallisé ayant conservé ses dimensions, ses caractères morphologiques jusqu'aux moindres détails. Toute la surface de l'animal est recouverte d'une mince pellicule de cuivre métallique. On a l'impression d'être en présence d'un objet en métal, ciselé avec beaucoup d'art. Lorsqu'on le casse, on constate que la substance organique n'a pas subi de combustion complète : on trouve notamment sous la couche de cuivre une masse noire, sorte de produit de distillation sèche, qui rappelle le coke. En plus du carbone, cette masse renferme de l'azote et une faible quantité d'hydrogène.

« Quant au mécanisme de la métallisation, nous croyons que l'oxyde de cuivre, en se sublimant à 400-500°, pénètre dans les couches superficielles des tissus, les minéralise, en se substituant aux éléments organiques de ces derniers, les parties organiques étant brûlée par l'oxygène de l'oxyde de cuivre.

« Rien ne s'oppose, semble-t-il, à ce qu'on arrive à métalliser dans des conditions analogues des animaux de grande taille et même des corps humains. »

et leurs sels volatils Ac et Bc sous la pression atmosphérique, il s'établira un équilibre chimique que l'on peut représenter par l'équation suivante :



Cette équation montre qu'il y a dans l'équilibre deux réactions chimiques qui s'opposent l'une à l'autre. Il peut arriver, qu'à la température donnée, la réaction de gauche à droite, ou celle de droite à gauche, domine. Il y aurait donc trois cas différents à envisager :

- a) La réaction de droite à gauche est complète ;
- b) La réaction de gauche à droite est complète ;
- c) Ni l'une ni l'autre des réactions n'est complète, c'est-à-dire que, dans l'équilibre établi, les deux sels Ac et Bc peuvent exister ensemble dans l'atmosphère gazeuse en contact avec les métaux A et B.

Si, à la température donnée et sous la pression atmosphérique, on envoie sur le métal A le sel volatil Bc (soit pur, soit dilué avec un gaz inerte), dans le cas a) il n'y aura pas de réaction, donc pas de déposition du métal B, et on ne pourra dès lors se servir de ce radical négatif. Mais dans le cas b) le métal A remplacera le métal B dans le sel volatil formé avec le radical négatif c. Le métal B sera alors déposé sur le métal A, donc dans ce cas le radical négatif choisi conviendra. Dans le cas c) une partie du métal B, qui se trouve dans le sel volatil Bc, sera déposée sur le métal, donc ici également, le radical négatif choisi pourra être utilisé pour recouvrir le métal A avec le métal B.

Nous venons d'examiner ce qui se passerait dans le cas

d'une température donnée. Mais il peut bien arriver qu'à une autre température, employable dans la pratique, le même radical négatif donne une réaction différente tout en étant toujours une des trois possibilités envisagées: *a)*, *b)* et *c)*. Donc, le choix du radical négatif dépend surtout de la température à laquelle on veut opérer. Pour chaque problème de recouvrement donné, on doit probablement trouver un radical négatif permettant l'emploi d'une réaction, *réversible* à des températures réalisables dans l'industrie. La réversibilité de la réaction chimique employée permet de régénérer les gaz d'une manière très simple (la troisième méthode donnée, page 121).

Il va de soi que la régénération ou la récupération des gaz produits dans un cas donné, pourra être effectuée par l'application des trois méthodes décrites pour le cas spécial fer-aluminium (page 120). Mais dans le cas de la troisième méthode, il faut que la réaction chimique relative au dépôt d'un métal sur un autre soit réversible, et que, dans le cas de la deuxième, le métal à recouvrir puisse former, avec le radical négatif employé, plus d'un sel volatil, et que le moins volatil de ces sels soit celui qui renferme le métal à recouvrir à l'état d'oxydation le plus bas.

Le choix du radical négatif

Le choix du radical négatif à employer ne sera pas entièrement empirique. D'abord on sait, par exemple, qu'en général les halogènes forment des sels métalliques volatils à des températures relativement basses. Donc ils conviendraient comme radicaux négatifs dans un très grand nombre de cas. Les températures de volatilisation de beaucoup de sels sont

connues. Donc il pourra être possible de trouver un radical négatif convenable, tout simplement par un examen des données connues (157).

En outre, le théorème de Le Chatelier nous donne un moyen de prévoir qualicativement (par le calcul de la chaleur de réaction) comment variera la réaction chimique entre les deux métaux et leurs sels, formés avec un radical négatif donné, lorsqu'on change la température. Etant donnée la vaste échelle de températures dont on dispose lorsqu'on opère avec des matières sèches, cette indication sera vraiment précieuse.

Formation d'alliages

Le grand avantage d'un procédé de ce genre pour déposer un métal sur un autre, est que le dépôt peut être effectué à haute température. Grâce à ce fait, il sera souvent aisé de former entre les deux métaux un alliage dont les propriétés sont désirables. De plus la couche d'alliages ainsi obtenue est très adhérente à cause du fait qu'elle est formée par la diffusion d'au moins un des métaux dans l'autre.

Conclusion

Le principe de recouvrement des métaux par voie de réaction chimique sèche est donc susceptible d'ouvrir tout un nouveau champ d'action pour la métallurgie.

(157) Ainsi l'emploi du radical négatif CO pourrait être intéressant dans le cas du recouvrement du fer par le nickel. On sait que le fer et le nickel forment, tous les deux, avec CO des carbonyls volatils à des températures très peu élevées.

DEUXIÈME PARTIE

Un exemple de généralisation du procédé : Le recouvrement du cuivre par l'aluminium

Le cuivre et l'aluminium forment, tous les deux, des chlorures volatils à haute température (158). Le chlore pourra-t-il, dans ces conditions, nous servir de radical négatif pour permettre de déposer l'aluminium sur le cuivre?

Examen préalable

Charles Mabery (159) en portant des alliages aluminium-cuivre, contenant de 15 à 40 % d'aluminium, au rouge très sombre, dans un courant de gaz chlorhydrique, constata que la presque totalité de l'aluminium était transformée en chlorure d'aluminium et que tout le cuivre restait non attaqué. Cette expérience nous montre qu'au rouge très sombre, en présence d'hydrogène, la réaction chimique entre le cuivre, l'aluminium, et les chlorures de ces deux métaux, marche complètement dans le sens qui forme le chlorure d'aluminium.

La chaleur de réaction (160) indique, d'après le théorème de Le Chatelier (voir page 98), qu'une élévation de la tempé-

(158) Carnelley, *Journ. Chem. Soc.*, 1878, 33, p. 273.

(159) Eine neue Methode zur Darstellung von wasserfreien Aluminiumchlorid, *Ber. chem. Gesellschaft*, 1889, 2^e série, 22, p. 2658.

(160) $\text{Al} + 3 \text{CuCl (solide)} = \text{AlCl}_3 \text{ (solide)} + 3 \text{Cu} + 44 \text{ cal. 7.}$
Calculé d'après les chaleurs de formation: $\text{Cu}^2 + \text{Cl}^2 = \text{Cu}^2\text{Cl}^2 + 70 \text{ cal. 8}$ (Berthelot, *An. Ch. Ph.*, 1880, 20, p. 514); et $\text{Al}^3 + 3 \text{Cl}^2 = \text{Al}^3\text{Cl}^6 \text{ (solide)} + 301 \text{ cal. 8}$ (Berthelot, *An. Ch. Ph.*, 1901, 22, p. 479).

En présence du cuivre, c'est le chlorure cuivreux qui est formé.

rature favorise la formation du chlorure cuivreux et par suite le dépôt de l'aluminium. Donc le chlore peut probablement nous servir de radical négatif à haute température.

Par l'étude du diagramme d'équilibre du système d'alliages aluminium-cuivre (161), et d'après les principes développés dans le premier chapitre, il est permis de conclure que la diffusion de l'aluminium dans le cuivre peut avoir lieu à toutes les températures comprises entre la température ordinaire et celle du point de fusion du cuivre. Donc l'aluminium déposé sur le cuivre pourrait bien se diffuser dans ce métal.

Encouragés par ces indications favorables, nous avons fait quelques essais à haute température.

En outre, à haute température: $2 \text{ CuCl}^2 = 2 \text{ CuCl} + \text{Cl}^2$ (Proust, *An. Ch. Ph.*, 32, p. 26).

(161) a) M. Léon Guillet a donné un sommaire des recherches faites sur ce système d'alliages jusqu'en 1908. *Rev. de Mét.*, 1908, Mémoires, p. 413-424.

b) Un diagramme d'équilibre, plus récent, a été reproduit par M. Guillet. *Rev. de Mét.*, 1921, Mémoires, p. 503.

Pour les travaux récents, voir:

c) Edwards, *Metal Industry* (Londres), 1916, 9, p. 47-49.

d) David Stockdale, *Institute of Metals* (octobre), 1922, Extrait dans la *Rev. de Mét.*, 1923, Extraits, p. 230-231.

Pour des recherches accomplies avant 1908, voir:

e) H. Le Chatelier, *Bul. Soc. d'Encouragement*, 1895, p. 569.

f) M. Léon Guillet, *Bul. Soc. d'Encouragement*, 1902, 2, p. 236.

g) Campbell et Mathews, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1902, 24, p. 253; et 1904, 26, p. 1290.

h) M. Léon Guillet, *Rev. de Mét.*, 1905, Mémoires, p. 367-388, et p. 567. Aussi *C. R.*, 1905, 141, p. 464-467.

i) Curry, *Journ. Physical Chem.*, 1907, 2, p. 425.

j) Gwyer, *Zeit. anorg. Chem.*, 1908, 57, p. 113-153, et *Chem. Zentralblatt*, 1908, 1, p. 1033-1036.

*Description des essais de recouvrement du cuivre
par l'aluminium*

Nous fîmes une courte série d'essais de traitement du cuivre par le chlorure d'aluminium à des températures comprises entre 750° et 1.000° . Nous nous sommes servis des mêmes appareils et des mêmes modes opératoires que pour étudier le recouvrement du fer par l'aluminium (voir le chapitre précédent).

Les résultats

Nous avons réussi à former à la surface du cuivre une couche d'alliages aluminium-cuivre.

On obtient le dépôt en opérant entre 800° et 1.000° , soit dans le chlorure d'aluminium seul ou avec l'hydrogène, soit dans une vapeur formée par la volatilisation du sel ammoniac. Pour obtenir une couche d'une épaisseur notable, il faut mettre de l'aluminium en contact avec les gaz. Il n'est pas nécessaire que l'aluminium soit à une température aussi élevée. Nous avons réussi même en maintenant l'aluminium à une température de 500° environ, tandis que le cuivre à recouvrir était à une température d'environ 900° . Par comparaison avec le recouvrement du fer par l'aluminium, le dépôt d'aluminium sur le cuivre semble être plus rapide pour une même température.

Le cuivre traité est devenu jaune d'or avec un très bel éclat. C'est, en effet, du bronze d'aluminium qui a été formé à sa surface. Après exposition à l'air il perd un peu son brillant, mais un simple polissage le lui rend. Le cuivre traité résiste très bien contre l'oxydation à haute température ainsi qu'aux agents de corrosion comme l'air humide et les acides dilués.

La couche est extrêmement adhérente et malléable. Nous avons pu travailler à froid les barreaux traités sans que la couche protectrice se sépare du cuivre.

La section polie d'un barreau de cuivre traité montre une bande jaune, très régulière comme épaisseur, entourant un noyau rouge. Après attaque par une solution acide de perchlorure de fer, on voit au microscope que cette couche est composée dans sa partie extérieure des solutions solides alpha et beta du bronze d'aluminium, et dans sa partie intérieure, de la solution alpha seule (voir la microphotographie 15, planche hors texte). D'après les quantités relatives des solutions solides alpha et beta présentes à l'extérieur de la couche formée, la teneur maximum en aluminium doit être environ de 11 %. Une heure et demie de traitement à 900° dans le chlorure d'aluminium en présence de l'aluminium en poudre nous a donné une couche profonde de 0 m/m 45.

Lorsqu'on chauffe au rouge la moitié d'un barreau de cuivre traité, dont la surface a été polie, on voit au microscope une bande très peu oxydée entourant un noyau de cuivre recouvert d'une couche épaisse d'oxyde (voir la microphotographie 3, planche hors texte).

*Valeur industrielle des objets en cuivre traités
par ce procédé*

Les belles propriétés du bronze d'aluminium sont bien connues (162). Notre simple traitement par des gaz, en for-

(162) a) H. Hiorns, *Les alliages métalliques*, Paris, 1900, p. 434.

b) H. Le Chatelier, Le bronze d'aluminium, *Rev. de Mét.*, 1908, Mémoires, p. 411.

c) W. M. Corse, Propriétés des bronzes d'aluminium, *Foundry*, 1915, 43, p. 459.460.

mant une couche superficielle de bronze d'aluminium, rend le cuivre non oxydant, non corrosif, et très joli à l'œil. Le procédé a donc un grand champ d'applications possibles (163).

Une application particulièrement intéressante serait de recouvrir les conducteurs électriques en cuivre avec une mince couche de bronze d'aluminium. Un fil conducteur ainsi traité préserverait la plus grande partie de sa section en cuivre, ce qui lui laisserait sa conductibilité (164), tout en acquérant la propriété, très désirable, de résister à la corrosion exercée par l'atmosphère ou par l'eau de mer par exemple, et à l'oxydation à haute température.

d) Bronzes d'aluminium, *Metal Industry* (Londres), 1916, 9, p. 102-103.

e) J. Galibourg et A. Brise, *Revue de Mét.*, 1921, Mémoires, p. 780-786, disent :

« Entre 600 et 900° il (le bronze d'aluminium à 10 % d'aluminium) est doué de très grands allongements sans fragilité : on peut donc le laminier, le forger, le matricer entre ces températures avec la plus grande facilité. »

(163) Le procédé de calorisation peut aussi former à la surface du cuivre une couche d'alliages aluminium-cuivre. Mais ce procédé possède, dans le cas du recouvrement du cuivre, les mêmes limitations que dans le cas du fer. Au point de vue de la régularité d'épaisseur de la couche formée, de l'aspect des objets traités, de l'adhérence de la couche, et de la reproduction des détails de la surface primitive, il n'y a presque pas de comparaison possible entre les résultats obtenus par l'un et l'autre des procédés.

(164) Bien entendu, le bronze d'aluminium conduit aussi l'électricité, mais moins bien que le cuivre. Voir : « Propriétés électriques des alliages aluminium-cuivre, H. Pécheux, *C. R.*, 1909, 148, p. 627-628, et 1041-1042.

Conclusion

En appliquant le principe général de recouvrement des métaux par voie de réaction chimique sèche, nous sommes arrivés à trouver un nouveau procédé pour recouvrir le cuivre avec le bronze d'aluminium.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

EN RÉSUMÉ: Nous avons d'abord démontré que le phénomène de la diffusion des métaux intervient constamment dans l'étude du recouvrement des métaux par les métaux. Au cours du développement d'une théorie sur la diffusion des métaux, nous avons établi qu'un examen attentif du diagramme d'équilibre des alliages formés entre deux métaux, permet de prévoir: *a*) si la diffusion d'un des métaux dans l'autre à l'état solide peut avoir lieu; *b*) les constituants de l'alliage formé par la pénétration d'un métal dans un autre; *c*) les quantités relatives de ces constituants; *d*) les températures qui permettent les plus grandes vitesses de diffusion; et enfin, *e*) la stabilité d'une couche d'alliage binaire à la surface d'un des métaux. Nous avons appliqué cette théorie de la diffusion au cas particulier de la pénétration de l'aluminium dans le fer. Nos conclusions ont été confirmées par un essai de diffusion et par nos expériences de calorisation.

Ces recherches sur la calorisation ont établi: *a*) quel est le rôle des divers constituants des mélanges employés; *b*) que les alliages aluminium-fer obtenus à la surface du fer forment deux bandes, la bande épaisse extérieure étant une solution solide saturée du composé FeAl^2 dans le composé FeAl^3 , la bande mince intérieure étant une solution solide de l'aluminium dans le fer; *c*) que c'est la bande mince intérieure qui protège le fer contre l'oxydation à haute température.

Mais le procédé industriel de la calorisation possède des

désavantages sérieux. Nous avons alors entrepris de trouver une nouvelle méthode de recouvrement du fer par l'aluminium.

Parmi cinq nouvelles méthodes imaginées pour recouvrir le fer par l'aluminium, celle qui implique le dépôt de l'aluminium sur le fer à haute température par voie de réaction chimique sèche nous a paru le plus susceptible de succès. Les recherches faites dans ce sens nous ont permis de développer un procédé efficace basé sur la réaction chimique entre le fer et le chlorure d'aluminium. A des températures de 850 à 1.050°, l'aluminium est déposé à la surface du fer avec formation, simultanée, de chlorure ferreux. La réaction est réversible à basse température, c'est le fer qui est déposé sur l'aluminium. Par notre procédé on forme à la surface du fer une couche de solution solide de l'aluminium dans le fer, qui est très régulière comme épaisseur, très adhérente, et non fragile. La surface du fer conserve tous ses détails primitifs mais devient d'un brillant d'argent. Le fer traité résiste, à haute température, à l'action de tous les gaz existant dans l'atmosphère des fours industriels.

Le procédé est capable d'une application facile et peu coûteuse dans l'industrie. On peut en effet régénérer les gaz pour les réemployer dans un cycle clos. Les appareils nécessaires sont des plus simples.

Le principe du recouvrement des métaux par voie de réaction chimique sèche est capable d'une application très générale pour le dépôt d'un métal à la surface d'un autre. En l'appliquant à un cas spécifique, nous sommes arrivés à trouver un nouveau procédé pour former du bronze d'aluminium à la surface des objets en cuivre. Ce principe est donc susceptible d'ouvrir à la métallurgie tout un nouveau champ d'action.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :
PRÉSENCE DE L'AZOTE DANS LE FER
La stabilité des azotures de fer

Vu :
Nancy, le 24 Octobre 1924.
GUNTZ.

VU ET APPROUVÉ :
Nancy, le 24 Octobre 1924.
Le Doyen,
P. PERL.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 25 Octobre 1924.
Le Recteur de l'Académie de Nancy,
Ch. ADAM,
Membre de l'Institut.

EXPLICATION DES PLANCHES

MICROPHOTOGRAPHIE 1: Section d'un barreau de fer calorisé dans un bon mélange, montrant le bord. Dans la moitié supérieure on voit une bande épaisse et poreuse d'une solution solide saturée du composé FeAl^2 dans le composé FeAl^3 . Dans la partie inférieure apparaissent les grains de ferrite. Entre ces deux parties on remarque une bande mince, et d'épaisseur très régulière, d'une solution solide de l'aluminium dans le fer. (Voir page 55.)

Agrandissement: $\times 40$. Attaque A pendant 30 secondes suivie de l'attaque B pendant 15 secondes.

MICROPHOTOGRAPHIE 2: Section d'un barreau de fer calorisé. Attaque oxydante. La solution solide de l'aluminium dans le fer résiste à l'oxydation à haute température. (Voir page 66.)

Agrandissement: $\times 40$. Attaque D.

MICROPHOTOGRAPHIE 3: Section d'un barreau de cuivre traité par le chlorure d'aluminium à 850° pendant 1 heure. Attaque oxydante. Dans la moitié supérieure on voit une bande non oxydée des solutions solides alpha et beta du bronze d'aluminium. (Le noir en haut est hors de l'échantillon.) La partie inférieure montre le cuivre rouge non traité recouvert d'une couche épaisse d'oxyde noir qui s'écaille. (Voir page 133.)

Agrandissement: $\times 20$. Attaque D.

MICROPHOTOGRAPHIE 4: Section d'un barreau de fer traité par les gaz. (Voir page 81.) Attaque oxydante. La bande mince de solution solide de l'aluminium dans le fer résiste contre l'oxydation à haute température. Dans la partie inférieure on voit le fer recouvert d'une couche d'oxyde noir.

Agrandissement: $\times 20$. Attaque D.

MICROPHOTOGRAPHIE 5: Section d'un barreau de fer traité par le gaz ammoniacal pendant une heure à 825° . On constate une nitrification superficielle du barreau de fer. (Voir page 85.)

Agrandissement: $\times 20$. Attaque C pendant 3 minutes.

MICROPHOTOGRAPHIE 6: Section d'un barreau de fer traité pen-

dant une heure à 850° dans des gaz contenant du chlorure d'aluminium. Dans ce cas isolé, la bande formée est constituée par des composés FeAl^2 et FeAl^3 . (Voir page 110.)

Agrandissement: $\times 20$. Attaque A pendant 30 secondes suivie de l'attaque B pendant 20 secondes.

MICROPHOTOGRAPHIE 7: Section d'un barreau de fer calorisé dans la poudre d'aluminium seule. (Voir page 56.) La bande formée est très irrégulière. (Voir, par contre, la microphotographie 1.)

Agrandissement: $\times 40$. Attaque A pendant 30 secondes suivie de l'attaque B pendant 15 secondes.

MICROPHOTOGRAPHIE 8: La bande de solution solide de l'aluminium dans le fer formée à la surface d'un barreau d'acier très doux. Le barreau a été traité pendant une heure à 980° dans les gaz se dégageant d'un mélange d'alumine calcinée et de poudre d'aluminium non dégraissée à poids égaux, plus 6 % de sel ammoniac.

Agrandissement: $\times 20$. Attaque C pendant 3 minutes.

MICROPHOTOGRAPHIE 9: Section d'un barreau d'acier très doux, traité pendant une heure à 980° dans une atmosphère d'hydrogène, par le chlorure d'aluminium. (Voir page 108.)

Agrandissement: $\times 20$. Attaque C pendant 2 minutes.

MICROPHOTOGRAPHIE 10: Barreau d'acier très doux traité pendant une heure à 1.000° par le chlorure d'aluminium dans une atmosphère de gaz d'éclairage. Dès la formation de la bande extérieure, la cémentation par le gaz d'éclairage se trouve empêchée. (Voir page 111.) On voit en haut une bande blanche de solution solide de l'aluminium dans le fer suivie par une zone contenant plus de perlite qu'au centre de l'échantillon.

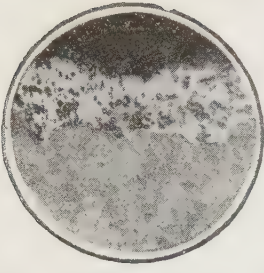
Agrandissement: $\times 20$. Attaque C pendant 3 minutes.

MICROPHOTOGRAPHIE 11: Le même barreau que le précédent montrant la structure de la bande de solution solide de l'aluminium dans le fer.

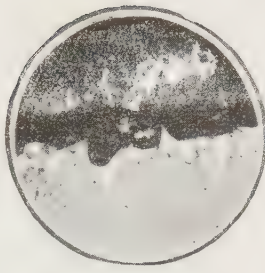
Agrandissement: $\times 20$. Attaque A pendant 20 minutes suivie de l'attaque B pendant 8 secondes.

MICROPHOTOGRAPHIE 12: Le nouveau procédé réussit à former une bande protectrice à la surface d'un acier dur. On note l'épaisseur régulière de la bande blanche. Elle suit les aspérités de la surface. (Voir page 113.)

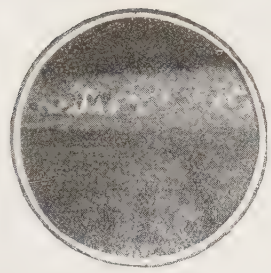
Agrandissement: $\times 20$. Attaque C pendant 3 minutes.



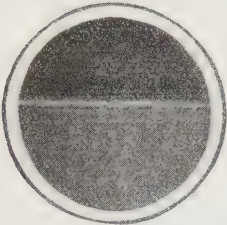
1



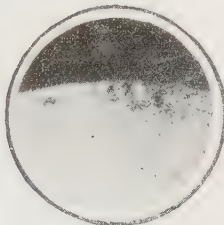
2



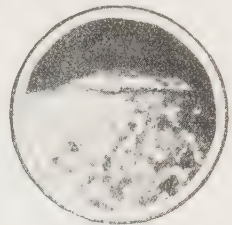
3



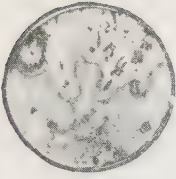
4



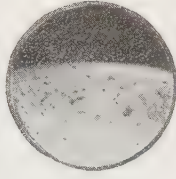
5



6



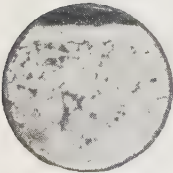
7



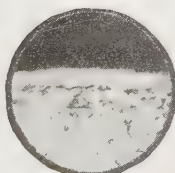
8



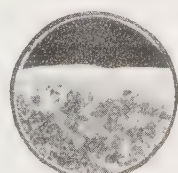
9



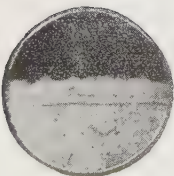
10



11



12



13



14



15

MICROPHOTOGRAPHIE 13: Un barreau de fer traité par le chlorure d'aluminium qui a été chauffé pendant plus de 7 heures dans un courant d'air à 980°. (Voir page 116.) On trouve une deuxième bande de solution solide de l'aluminium dans le fer formée par la diffusion de l'aluminium contenu dans la bande primitive.

Agrandissement: $\times 20$. Attaque C pendant 4 minutes. 3

MICROPHOTOGRAPHIE 14: Barreau de fer traité par le chlorure d'aluminium et ensuite soumis à un forgeage à froid. La bande protectrice est restée adhérente au fer, même à l'endroit où le barreau a été fortement courbé et écrasé. (Voir page 118.)

Agrandissement: $\times 20$. Attaque C pendant 3 minutes.

MICROPHOTOGRAPHIE 15: Barreau de cuivre rouge traité par des gaz contenant du chlorure d'aluminium, pendant une heure et demie à 900°. La bande brillante, en haut, se trouve à la surface du barreau. Elle est composée des solutions solides alpha et beta du bronze d'aluminium. (Voir page 133 et la microphotographie 3.)

Agrandissement: $\times 20$. Attaque B pendant 15 secondes.

RÉACTIFS D'ATTAQUE

ATTAQUE A = Une solution de 4 % d'acide nitrique dans de l'alcool éthylique.

ATTAQUE B = Une solution de: 19 grammes de perchlorure de fer dans 6 cc d'acide chlorhydrique et 100 cc d'eau.

ATTAQUE C = Une solution de 5 % d'acide picrique dans de l'alcool éthylique.

ATTAQUE B = Attaque oxydante au bec Bunsen.



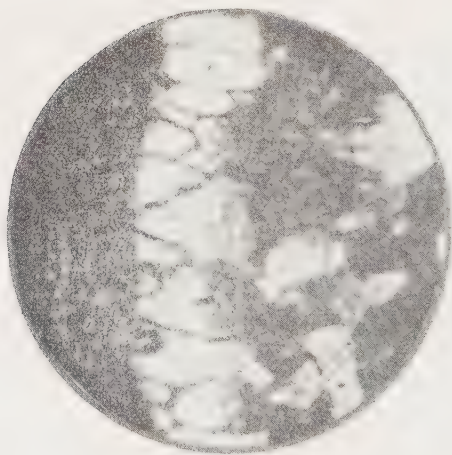
16



17

MICROPHOTOGRAPHIE 16: Le même barreau que celui montré dans la microphotographie 9. On voit la bande de solution solide de l'aluminium dans le fer sous un plus fort agrandissement.
Agrandissement: $\times 200$. Attaque C pendant 3 minutes.

MICROPHOTOGRAPHIE 17: Le même barreau que celui de la microphotographie 10.
Agrandissement: $\times 100$. Attaque C pendant 3 minutes.



18

MICROPHOTOGRAPHIE 18: On voit la structure de la bande de solution solide de l'aluminium dans le fer (à la surface du barreau) déjà montrée dans les micrographies 9 et 16.

Agrandissement: $\times 100$. Attaque A pendant 30 secondes suivie de l'attaque B pendant 15 secondes.



19

MICROPHOTOGRAPHIE 19: Le barreau de fer nitrifié, montré déjà dans la microphotographie 5. On y distingue, en haut, des plages brunes d'un eutectique, et en bas des petites aiguilles sans orientation particulière. (Voir page 85.)

Agrandissement: $\times 200$. Attaque C pendant 3 minutes.

